N° 34 1910-1911

UNIVERSITÉ DE NANCY

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

POUR OBTENIR

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(Mention Pharmacie)

PAR

M. JEAN-MARIE-ALFRED GASTHAUER

PHARMACIEN

NÉ LE 27 JUIN 1877 A METZ (LORRAINE)

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DE LA TOXICOLOGIE DE L'ÉTAIN

Soutenue le 21 Décembre 1910 devant le Jury d'examen

MM. GUÉRIN..... Professeur, *Président*
GRÉLOT..... Professeur
GIRARDET.... Agrégé
Examinateurs

NANCY
IMPRIMERIE LOUIS BERTRAND
51, RUE SAINT-GEORGES, 51

1910

N° 34 1910-1911

UNIVERSITÉ DE NANCY

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

POUR OBTENIR

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(Mention Pharmacie)

PAR

M. Jean-Marie-Alfred GASTHAUER

PHARMACIEN

Né le 27 Juin 1877 a Metz (Lorraine)

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DE LA TOXICOLOGIE DE L'ÉTAIN

Soutenue le 21 Décembre 1910 devant le Jury d'examen

MM. GUÉRIN..... Professeur, *Président*
GRÉLOT..... Professeur } *Examinateurs*
GIRARDET.... Agrégé }

ACAD. LUGD.BAT. BIBL.

NANCY
IMPRIMERIE Louis BERTRAND
51, RUE SAINT-GEORGES, 51

1910

UNIVERSITÉ DE NANCY

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

MM.

Directeur	GODFRIN I ✪, ❁.	
Professeurs	GODFRIN I ✪, ❁ . . .	Histoire naturelle.
	KLOBB I ✪	Pharmacie.
	N.	Matière médicale.
	GUÉRIN I ✪.	Toxicologie et analyse chimique.
	FAVREL I ✪	Chimie.
	GRÉLOT I ✪	Pharmacie galénique.
Agrégé.	GIRARDET A ✪. . . .	Chimie et toxicologie.
Chargés de cours. .	KLOBB I ✪	Physique.
	GIRARDET A ✪. . . .	Minéralogie et hydrologie.
	BRUNTZ A ✪, ❁ . . .	Histoire naturelle.
Secrétaire	F. LAMBERT DES CILLEULS ✲, ⊗, I ✪.	

L'École a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend ni les approuver ni les improuver.

A MON ÉPOUSE BIEN AIMÉE

Témoignage d'affection

A MONSIEUR LE DOCTEUR GUÉRIN

Professeur de Toxicologie et Analyse Chimique à l'École Supérieure de Pharmacie

Hommage de profonde reconnaissance

A MESSIEURS LES PROFESSEURS

GRELOT et GIRARDET

Hommage de profond respect

AVANT-PROPOS

L'emploi très répandu de l'étain pour la fabrication de différents objets usuels rend très importante la question de savoir s'il a des propriétés toxiques.

L'on fabrique, en effet, avec l'étain, beaucoup d'ustensiles destinés à contenir des aliments et boissons, tels que canettes, assiettes, plateaux, écuelles, cuillères, etc.

Si la fabrication de tels objets en étain a considérablement diminué dans les dix dernières années, cela est dû moins à la crainte de la toxicité de l'étain qu'à une préférence pour la porcelaine et le grès, plus pratiques ou plus à la mode.

En tout cas, nous devons encore compter aujourd'hui avec ce métal, car c'est le seul que l'on emploie pour étamer les objets en cuivre, laiton, fer, attaquables à l'air, les ustensiles de cuisine en fer-blanc, bon marché, et surtout pour les boîtes de conserves, qui sont d'un usage si courant dans l'alimentation des soldats et des malades.

En raison de cet usage répandu d'objets en étain, la question de la toxicité de l'étain, auquel on attribue souvent des maladies, fut à maintes reprises soulevée.

Depuis le commencement du XIX^e^ siècle, la science a souvent changé d'avis.

Il y a peu de temps encore, on professait généralement l'opinion, même parmi les spécialistes, que la conservation d'aliments dans des boîtes étamées ne présentait aucun danger, à condition que l'étain ne fût pas additionné d'autres métaux, tels que plomb, arsenic, etc.

Dans les dix dernières années, on affirma de divers côtés, sur la foi de recherches approfondies, que l'étamage des boîtes de conserve se dissolvait à la longue sous l'influence de l'acidité des fruits et se répandait dans les conserves. L'usage continuel pouvait, par suite, avoir des conséquences fâcheuses pour la santé des consommateurs.

C'est à cette question, si importante au point de vue sanitaire, de l'étamage des boîtes de conserve, que j'ai résolu de consacrer mon travail.

Je prie ici MM. les professeurs D^rs^ GUÉRIN et GIRARDET de vouloir bien agréer l'expression de ma reconnaissance pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu me témoigner pendant l'exécution de ce travail.

HISTORIQUE

Au commencement du siècle dernier régnait l'opinion que même l'étain pur, soit oxydé, soit attaqué par des acides, provoquait une forte intoxication de l'organisme humain et animal, et que les empoisonnements observés dans le monde n'étaient pas toujours imputables à un trop grand contenu en plomb de l'alliage.

Ainsi Seemann, en 1829 (1), attribue les suites fâcheuses d'un usage imprudent d'objets en étain uniquement à l'altération de l'étain par oxydation. Tant à l'état d'oxyde qu'à l'état de combinaison avec des acides, l'étain est un *venenum corrosivum* parfait, qui peut causer les accidents les plus graves, voire même la mort.

Vers le milieu du siècle dernier régnait, dans le monde scientifique, une autre opinion fondamentale sur l'étain. On attribuait les intoxications uniquement à des substances vénéneuses additionnées à l'étain; seul le chlorure était considéré comme réellement vénéneux.

Ainsi Husemann (2) écrit dans son *Traité de toxicologie*

(1) Seemann, *Lehrbuch der Toxicologie*, Bd. I, 1829.
(2) Husemann, *Traité de Toxicologie*, 1862.

de l'année 1862, que l'étain à l'état métallique était absolument inoffensif, comme la plupart des autres métaux et que ses préparations n'avaient pas non plus une très grande toxicité.

Quoique l'on emploie l'étain pour recouvrir tous les métaux qui peuvent être oxydés par les acides, les sels, graisses, etc., et, par le fait, être transformés en combinaisons vénéneuses, l'auteur considère cet étamage comme peu efficace, car l'étain métallique, le plus souvent, n'est pas entièrement pur, mais mélangé avec d'autres métaux très nuisibles; il contient au moins du bismuth, ordinairement aussi du plomb, du cuivre, de l'antimoine et de l'arsenic.

La plupart du temps, en effet, l'étamage ne se fait pas avec l'étain pur, mais avec un alliage de 3 parties de plomb pour 5 parties d'étain, et même de parties égales de chaque. C'est aussi la composition des assiettes et cuillères d'étain utilisées dans beaucoup de ménages.

Si l'étamage n'était pas régulier, par un contact de longue durée avec les aliments gras et acides, les combinaisons vénéneuses du métal qui se trouvent sous l'étain pourraient entrer dans les aliments; mais aussi on ne peut pas contester que l'alliage d'étain produise lui-même des produits toxiques.

Pour ce motif, on considérait autrefois l'étain comme aussi toxique que le plomb, tandis qu'en 1862 on était persuadé que l'étain pur n'était pas vénéneux. On l'employait sous forme de limaille (*limatura seu rasura stanni*) LIMURE (!) d'étain de 1 scrup. à 2 drachm. et même une once; c'était absolument inoffensif et même, autrefois, officinal. A cause de leur insolubilité, il en était de

même pour l'oxydule et l'oxyde d'étain, dont on se servait à l'état impur, sous le nom de potée d'étain, pour polir l'argent et le verre, et pour teindre la porcelaine ; de même pour l'étain soufré et l'or massif employé pour bronzer.

Tous avaient été autrefois employés comme vermifuges, quoique Orfila (1) prétendît des deux premiers qu'ils pouvaient être mortels pour les chiens.

Au contraire, Husemann (2) affirme la toxicité du chlorure d'étain que l'on employait peu en médecine, mais beaucoup en industrie, et que l'on utilisait dans l'économie pour l'enlèvement des taches de rouille.

Dragendorff (3) dit : « Les influences des préparations de l'étain sur l'organisme animal sont encore peu connues. » Poumet (4) et Gobley (5) rendent compte de cas d'empoisonnements.

Patenko (6) prétend que 270 soldats qui au camp près d'Utrecht, avaient mangé des aliments conservés dans des boîtes de fer-blanc, tombèrent malades avec des symptômes gastro-entéritiques.

Selon Camphell (7), l'empoisonnement de l'étain se manifeste sous forme de dysenterie.

Weber (8) cite deux cas de maladie par des conserves qui étaient renfermées dans des boîtes de fer-blanc. A

(1) Orfila, *Traité de Toxicologie*, traduit par Kühn, Leipzig, 1839.
(2) Husemann, *Traité de Toxicologie*, 1862.
(3) Dragendorf, *Die Gerichtlich-Chemische Ermittlung von Giften*, 1905.
(4) *Annal. d'Hygien.*, publ. 1845, Juillet et Octobre.
(5) *Annal. d'Hygien.*, publ. 1869 [2] n° 61, 237.
(6) *Archives des Physiologies*, 1886, 33.
(7) *Therapeut. Monatshefte*, 1873, 7, 477.
(8) *Hygien. Rundschau*, 1892, p. 682.

l'examen, il trouva que ces conserves renfermaient pour 1 kilo 388, 6 mgr. d'étain.

Kobert (1) nous donne le meilleur tableau de l'état actuel de la question de l'étain. Il consacre, dans son traité, quelques pages à l'intoxication par l'étain. Après quelques mots concernant l'étain sous forme de minerai, $Sn\,O^2$, de feuille d'étain (tain), de combinaison stanneuse et stannique, il entre dans les détails de l'empoisonnement aigu par l'étain.

Quoique l'effet corrosif du chlorure d'étain fût considérable, il n'avait cependant pas encore d'importance en toxicologie. De même, l'emploi à l'intérieur des différents sels d'étain pour l'épilepsie, les affections cutanées et comme vermifuges était abandonné.

Pour trouver de véritables cas d'empoisonnements corrosifs, il faudrait déjà remonter très loin dans la littérature, et un seul de ceux-ci fut mortel.

Un seul cas récent s'est présenté à Kobert, en Angleterre, en 1894, où un homme reçut du droguiste, au lieu de poivre blanc, de l'oxyde d'étain, $Sn\,O^2$, et en mourut.

Dans l'intoxication aiguë, Kobert considère l'étain comme le frère non vénéneux du plomb. Il traite avec un peu plus de détails l'empoisonnement chronique.

D'accord avec les critiques professionnels, il dit que tous les cas d'empoisonnement dus à des conserves en boîtes de fer-blanc ne pouvaient être attribués à l'étain, mais au mauvais état du contenu des boîtes.

Kobert croit pouvoir rejeter sans hésitation notamment les documents dans lesquels on considère de graves appa-

---

(1) Kobert, *Lehrbuch der Intoxikationen*, 1893.

ritions aiguës, telles que cholérine, prostration, somnolence et paralysie, comme indépendantes de l'étain. Pour juger les autres indications, il fallait considérer que l'acidité des fruits, ou même l'eau salée, dissolvaient l'étain après un long séjour dans les boîtes de conserves.

Donc, par une nourriture composée exclusivement de conserves en boîtes, comme cela a lieu sur les vaisseaux et dans les forteresses assiégées, la quantité d'étain absorbée est considérable. Il est d'avis, comme Lehmann (1), qu'il faut conserver les produits très acides, surtout contenant de l'acide tartrique et de l'acide malique, non dans des boîtes d'étain, mais dans des vases en verre, porcelaine ou en bois, car il y a, en tous cas, théoriquement, possibilité d'empoisonnement par l'étain, en introduisant de grandes quantités d'étain dissous dans l'estomac.

Quant aux symptômes de maladies et au tableau d'autopsie de l'empoisonnement aigu par l'étain, il faut remonter aussi très loin dans la littérature pour trouver des indications à ce sujet. Et celles-ci attribuent, en général, l'intoxication à d'autres motifs, à l'exception des cas où les combinaisons de chlorure d'étain occasionnèrent l'empoisonnement.

Seemann (2), en 1829, décrit ainsi les symptômes :

« Une saveur métallique acide, insupportable, avec une sensation de constriction dans la gorge, vomissements convulsifs, vive douleur dans la région épigastrique, qui s'empare bientôt de tout l'abdomen, des selles abondantes, difficulté de respirer, pouls faible, rapide et con-

(1) *Münchener Medizin-Wochenschrift*, 1905, S. 2348.
(2) Seemann, *Lehrbuch der Toxicologie*, 1829, Bd. I.

tracté, mouvements convusifs des muscles faciaux et de ceux des extrémités. »

Parfois aussi une paralysie complète et la mort ont été la conséquence d'un emploi imprudent de vaisselle d'étain, particulièrement quand on y cuisait des aliments acides ou que l'on y conservait longtemps.

Les troubles occasionnés dans l'organisme par un empoisonnement par l'étain sont semblables à ceux produits par d'autres poisons métalliques, principalement par le sublimé corrosif.

Occupons-nous, maintenant, des essais faits sur les animaux pour étudier la toxicité de l'étain et de ses combinaisons.

Orfila (1), en 1839, fut certainement le premier qui s'occupa de l'étude expérimentale de cette question.

Outre trois essais, dans lesquels il injecta du chlorure d'étain dans les veines jugulaires de petits chiens, et où il observa peu après des manifestations de paralysie et la mort, il donna aussi à deux chiens du chlorure d'étain par la voie stomacale.

On introduisit à un chien, par une incision dans la gorge, ligaturée ensuite, 18 grains de chlorure d'étain ; à un autre, une drachme et 44 grains *per os* dans l'estomac.

Le premier chien fut atteint, après 40 minutes, de vomissements violents, et mourut le troisième jour, sans avoir présenté un symptôme quelconque, sauf de la lassitude.

Chez le deuxième chien, on observa également des

(1) Orfila, *Allgem. Toxicologie*, traduit par Kühn, Leipzig, 1839,

vomissements ; la bête eut des convulsions spasmodiques dans les membres et mourut déjà dans la nuit suivante.

En raison de la causticité du chlorure d'étain, on put constater chez chaque animal de fortes corrosions dans l'estomac et une rougeur de l'intestin.

Orfila fit aussi des essais avec des aliments additionnés d'oxydule d'étain sur les chiens, chez qui les manifestations furent analogues à celles décrites plus haut.

Les modifications pathologiques de l'intestin furent les mêmes.

White (1) fit une grande série d'essais sur l'effet des combinaisons d'étain. Pour cela, il se servit, d'une part, de l'acétate d'étain triéthylé, d'autre part du tartrate d'étain et de soude.

Il appliqua ces combinaisons d'étain, à doses énormes, à des chiens, des lapins et des grenouilles, pour la plupart par la voie intraveineuse, dans deux cas par la voie sous-cutanée.

Ses deux séries d'essais produisirent des résultats absolument identiques ; il attribua l'effet à l'étain lui-même.

Les manifestations se distinguèrent surtout en celles des organes digestifs et en celles du système nerveux central. Les premières furent plus violentes chez les chiens que chez les lapins, et se produisirent sous forme de malaise, vomissements, manque d'appétit, soif, diarrhée abondante avec évacuation d'excréments sanguinolents et coliques violentes. A l'autopsie, il trouva l'intestin très contracté, rempli d'un liquide brunâtre, mais jamais

---

(1) *Archiv. fur Experimetn, Pathologie und Pharmakologie*, Bd. 13, 1881.

sanguinolent ; dans l'estomac et le duodéunm, il remarqua des signes d'un catarrhe violent.

Chez les lapins, les symptômes dans l'appareil digestif furent, pour la plupart, insignifiants, et il ne se produisit qu'une diarrhée modérée. Quant à l'effet de l'étain sur le système nerveux central, White observa premièrement une paralysie qui s'étendit de préférence sur la moelle épinière. Celle-ci fut, en tout cas, bien la cause de la faiblesse générale des mouvements, surtout dans les extrémités postérieures, et de la dépréciation considérable de l'irritabilité réfléchie, bref, des manifestations de parèse et paralyse qu'il observa dans ses essais.

Outre la paralysie de la moelle épinière, l'étain provoqua aussi une irritation du centre nerveux et par là White croit devoir supposer que le centre cérébral et médullaire est irrité de préférence.

C'est de cette façon qu'il explique la forte irritation du *sensorium commune*, qu'il observa surtout chez les lapins, le tremblement musculaire nerveux, qui alla souvent jusqu'à des accès convulsifs, et le dérangement de la respiration.

Celui-ci augmenta de plus en plus, et la bête périt finalement par étouffement, pendant que la paralysie de la moelle épinière augmentait aussi.

La quantité d'urine obtenue pendant le temps d'essais était toujours fort réduite. Elle avait un poids spécifique élevé et contenait de l'albumine et des cellules épithéliales. On pouvait déceler la présence d'étain pendant 4 à 5 jours.

A l'essai chimique, on trouva l'étain dans les muscles, le foie et le cerveau.

Ce dernier avait le plus fort pourcentage ; ensuite venaient le foie et les muscles.

White fit seulement deux essais pour savoir s'il pouvait se produire une action toxique dans l'estamoc par absorption d'étain.

Dans le premier essai, il donna à un petit lapin, pendant quinze jours, des doses quotidiennes de 15 à 20 milligr. d'étain, en tout 0 gr. 24 milligr. sous forme de sel double : le 15e jour, l'animal fut très paresseux et raide dans ses mouvements ; il périt le 16e jour, après une paralysie fortement développée. Dans un autre essai, White introduisit dans l'estomac d'un petit chien, pendant vingt jours, 1 gr. 65 d'étain, de même sous forme de sel double, sans apercevoir de symptômes anormaux. Dans l'urine conservée pendant huit jours, on trouva 0 gr. 02 milligr. d'étain.

White dit alors : « On ne peut donc pas douter qu'une partie du métal est résorbée par l'intestin, cependant les quantités ne sont pas probablement suffisantes pour produire un effet toxique. »

Dr Ungar et Bodländer ont étudié la question de la nocivité des conserves en boîtes de fer-blanc étamées pour l'organisme humain, et ils expérimentèrent sur l'organisme animal. Un cas (1) qu'ils observèrent dans la pratique leur donna l'idée de ce travail.

Deux époux, âgés respectivement de 32 et 31 ans, ressentirent un matin en s'éveillant une saveur singulière, désagréable, et ue grande chaleur dans la bouche et le gosier, une soif ardente et un grand épuisement ; l'appétit

(1) *Centralblatt für Allgemeine Gesundheitspflege, Ergœnzungsheft*, Bd. I, 1883-85, p. 49.

manquait complètement, la langue était fort chargée. Vers 9 heures, le mari eut de la diarrhée précédée de coliques violentes. Après avoir bu un verre de lait chaud, la femme fut saisie de vomissements répétés. Les coliques douloureuses dans l'abdomen et la diarrhée se calmèrent chez les deux malades vers le soir, après absorption, à différentes reprises, de 10 gouttes de laudanum.

Le mari eut de nouveau le lendemain une diarrhée plus fréquente, mais qui ne fut pas précédée, cette fois, de véritables coliques. Au lieu de cela, il ressentit les jours suivants, dans l'épigastre, une douleur continuelle et et sourde, augmentant par pression et après les repas. sourde, augmentant par pression et après les repas.

A partir du troisième jour, la diarrhée et les douleurs cessèrent, mais les symptômes de la dyspepsie durèrent encore environ huit jours. En recherchant les causes qui pouvaient avoir occasionné cette indisposition, on apprit que ces personnes avaient consommé, la veille au soir, le contenu d'une boîte de conserves renfermant deux livres d'asperges.

Supposant alors que les asperges pouvaient contenir un produit toxique, tel que du plomb, on soumit à l'analyse la boîte vide, ainsi qu'une boîte pleine achetée à la fabrique.

Le contenu de la boîte pleine était absolument frais et excellent. Le docteur Wachendorff, de Bonn, fut chargé de l'analyse. Il trouva dans douze asperges (soit 378 gr. de matière compacte et 140 gr. de sauce), une quantité d'étain métallique de 0 gr. 166.

En même temps, l'expert remarqua que la sauce avait une réaction acide relativement forte et que, sur les parois des boîtes, il y avait eu dissolution de l'étain.

A la suite de ce résultat, on se demanda si les symptômes de maladie décrits plus haut pouvaient être dus au contenu en étain des asperges consommées.

Mais l'opinion générale, tant du public que du monde scientifique, fut que la conservation d'aliments en boîtes étamées ne présentait aucun danger si l'étain n'était additionné d'aucun métal toxique, tel que plomb, arsenic, etc.

Cette idée provient de l'opinion que l'étain est si difficile à attaquer qu'il ne peut entrer dans le contenu des boîtes à conserves.

L'examen des traités et manuels spéciaux conduit à la même conclusion, car, ou bien ils ne mentionnent pas, ou bien même ils dénient la possibilité d'une intoxication.

Cependant, on trouve dans la littérature ancienne quelques observations concernant des intoxications produites par des aliments qui furent conservés dans des boîtes étamées. Ainsi Wibner (1) rend compte d'observations dues à Schulze, Büchner, Navier, Missa, mais les auteurs attribuèrent plus tard ces intoxications à l'addition à l'étain d'autres métaux, car on manquait d'analyses chimiques.

Ungar et Bodländer (2) purent prouver que toutes ces opinions étaient fausses.

De même, Wagner (3) constata, par des essais, que l'étain pur était non seulement attaquable par des acides, mais aussi par des alcalis, et même par des sels neutres, tels que sel de cuisine, salpêtre.

---

(1) *Die Wirkungen der Arzneimittel und Gifte. München.* 1842, S. 168.

(2) *Centralblatt fur Allg. Gesundheitspflege*, Bd. I, pag. 54.

(3) *Bayerisches Industrie und Gewerbeblatt*, 1876, pag. 129.

P. Hall (1) a montré, dans ses essais, faits avec de l'acide acétique, de l'acide tartrique et de l'acide citrique, que même des acides organiques très dilués attaquaient le métal, ce que Lœbisch (2) put aussi prouver.

En étudiant la littérature, j'ai trouvé plus tard que deux chimistes anglais, A. Menke(3) et Hehner (4), avaient déjà constaté autrefois la présence d'étain dans différentes conserves. Je ne puis donner d'indications plus récentes concernant leurs essais, ne disposant pas de la littérature originale. (*Chemical News* et *The analyst*).

De même Ungar et Bodlænder (5) purent constater que divers aliments et comestibles conservés en boîtes étamées contenaient en effet beaucoup d'étain.

Ils purent prouver que la sauce dissolvait l'étain des parois de la boîte, mais que celui-ci n'était ni en suspension ni sous forme soluble dans le contenu de la boîte, mais qu'il s'y trouvait sous forme de combinaisons solides difficilement solubles.

De là, ils tirèrent la conclusion que, par l'absorption de telles conserves, l'étain ne pouvait, en général, provoquer une inflammation considérable ni un effet caustique local sur l'appareil digestif.

Ceci fut confirmé par des études anatomiques de l'appareil intestinal de deux lapins et d'un chien qui avaient

---

(1) *American Chemical Journal*, Bd. IV, pag. 440.
(2) *Wiener Medizinische Wochenschrift*, 1882, n° 48-52.
(3) *Chemical News*, Juillet 1878, pag. 971.
(4) *The Analyst*, Déc. 1880. pag. 218.
(5) *Centralblatt f. Allg. Gesundheitspflege*, Bd. I, pag, 54.

été nourris avec de telles conserves et avaient été tués ensuite.

Malgré cela, de l'analyse chimique il résulta qu'une partie de l'étain absorbé se dissolvait et se résorbait, ce que l'on put constater dans différents organes et dans l'urine du chien et d'un lapin.

On prouva aussi, par l'analyse de l'urine du domestique de l'Institut de pharmacologie de l'Université de Bonn (1), qu'une partie de l'étain absorbée avec de telles conserves se résorbait également chez l'homme.

Ce domestique mangea, en 4 jours, 1 kg. 088 milligr. d'asperges, 1 kg. 027 milligr. d'abricots et environ 250 gr. de fraises, dont le contenu en étain se montait ensemble à environ 0 gr. 50 centigr.

Dans l'urine recueillie pendant 6 jours, on put constater 0, 0043 gr. d'étain.

Th. Günther (2) rend compte plus exactement d'un empoisonnement aigu par l'étain, qui le frappa lui-même.

Il avait mangé des harengs en sauce vineuse et avait souffert, après cela, pendant 6 jours, d'une indigestion très violente.

A l'analyse, 150 gr. de harengs renfermaient 154 milligr. d'étain.

R. Kayser (3) rapporte aussi un cas d'empoisonnement par l'étain, et cela par des conserves de cerises, dont le jus contenait des quantités énormes d'étain. 670 milligr. par kilo.

(1) *Zeitschrift fur Hygiene*, Leipzig, 1887, Bd. II, pag. 245.

(2) *Zeitschrift fur Nahrungsmitteluntersuchung und Hygiene.* 1899, 915.

(3) *Zeitschrift fur Untersuchung der Nahrungsmittel und Hygiene*, 1890, 118.

En conséquence, nous avons les preuves que l'étain absorbé avec les conserves est résorbé, au moins en partie, par la membrane muqueuse de l'estomac et des intestins, qu'il arrive ensuite dans le torrent circulatoire et sort finalement par les reins.

Ungar et Bodlænder (1) se sont occupés ensuite de la question de savoir si l'étain, qui passait dans l'organisme par la muqueuse de l'estomac et des intestins, pouvait lui causer un dommage.

Dans ce but, ils ont fait une quantité de recherches, dont ils ont publié les résultats dans un autre traité.

Pour savoir quelle quantité d'étain pouvait entrer dans la circulation, ils ont employé, comme White (2), avant eux, la méthodes des injections sous-cutanées ; ils ont utilisé le tartrate d'étain et soude et, dans certains cas, l'acétate d'étain triéthylé.

Il nous suffit de connaître le résultat d'ensemble de ces recherches.

En ce qui concerne les symptômes de maladie, il se produisit dans tous les cas un trouble de la motilité, plus particulièrement chez les chats que chez les lapins.

Les troubles digestifs, qui se produisirent dans presque tous les cas, et l'anémie au plus haut degré s'expliquent non seulement par la réduction de l'alimentation, mais peuvent être attribués aussi à l'influence générale de l'étain sur l'organisme.

Les auteurs tirent, du résultat de ces recherches, la conclusion que de l'introduction d'un sel d'étain non

(1) *Zeitschrift fur Hygiene*, Leipzig, 1887, II, 241.

(2) *Archiv. fur Experiment. Pathologie und Pharmakologie*, 1881, Bd. 13.

caustique dans l'organisme animal, peuvent résulter une série de troubles maladifs, et finalement la mort.

Ils prouvent ensuite que même des doses minimes, mais plus fréquentes, pouvaient nuire à la santé et amener la mort.

Par conséquent, ils parvinrent à prouver la possibilité d'un empoisonnement chronique par l'étain.

Après l'application de la méthode sous-cutanée, Ungar et Bodlænder (1), dans sept cas, incorporèrent l'étain aux animaux d'essai *per os*.

On employa d'abord de nouveau l'acétate d'étain triéthylé.

Un chien, qui absorba séparément des doses relativement fortes, mourut déjà après 3 jours.

On remarquait, immédiatement après chaque dose, une forte diarrhée.

La paralysie qui survint finalement fut attribuée à l'étain par les auteurs.

Dans les trois essais suivants, on fit absorber séparément de plus petites doses, pour donner à l'intoxication un caractère plus chronique. Il y eut réussite en un cas avec un chien, tandis que deux chats périrent par empoisonnement, déjà après 4 à 6 jours, probablement à cause de leur bas âge.

Les symptômes furent ceux décrits plus haut.

Après cela viennent trois essais avec du tartrate d'étain et soude et application *per os*.

Un lapin, qui avait absorbé par une sonde, journellement, 125 milligr., périt le 42e jour, et l'on put constater

(1) *Zeitschrift fur Hygiene*, Leipzig, 1887, II, 277.

chimiquement la présence de l'étain dans le foie, les reins et les muscles.

Un autre essai, qui dura 478 jours, permit de constater un trouble de la motilité, trouble qui se développa de plus en plus et provoqua finalement, après environ 12 mois, de la paralysie à un haut degré.

De même, on constata dans cet essai de grands troubles alimentaires, malgré la bonne nourriture.

Dans un dernier essai, on donna à un chien du chlorure d'étain dans du lait, pendant une durée de 440 jours.

On observa également, dans ce cas, des troubles de la motilité, du *sensorium commune* et des troubles alimentaires à haut degré, à la suite desquels l'animal périt finalement.

En raison de ces résultats, Ungar et Bodlænder pensent bien pouvoir affirmer que, de l'emploi de conserves stanneuses pouvaient résulter une intoxication générale et un empoisonnement chronique par l'étain.

Le cas suivant, très intéressant, donna l'instigation d'une recherche toxicologique dans les organes d'un chien qu'on soupçonnait empoisonné et qui fut remis, en 1908, à l'Institut vétérinaire de l'Université de Leipzig (1) (Directeur D[r] Eber).

Le chien venait de Lautenthal, dans le Harz. Le rapport indiquait qu'il avait succombr après une maladie de 4 jours (diarrhée et vomissements), avec des symptômes de paralysie.

A l'autopsie, on conclut : Gastrite et inflammation des intestins, dégénérescence du foie, apparences d'une inflammation des reins.

Les constatations cliniques et le résultat de l'autopsie

(1) *Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungsmittel*, Bd. 18,

firent soupçonner un empoisonnement par le plomb.

L'examen chimique du foie cependant décela, outre des traces de plomb, des quantités considérables d'étain.

Ayant pris des informations, le propriétaire de la bête, un médecin, découvrit que le chien avait mangé le reste d'un fromage à la crême avec l'emballage en feuilles d'étain.

Il se présentait donc ici un cas très intéressant, où l'on pouvait affirmer, avec de grandes probabilités, que l'étain avait été la cause de la mort.

Ce fut le point de départ d'un nouveau travail sur la toxicité de l'étain.

Le Dr Eckardt (1), de l'Institut vétérinaire de l'Université de Leipzig, fit à ce sujet une quantité d'essais de nourriture additionnée d'étain sur des lapins. Dans le but de fixer une marche à suivre pour rechercher l'étain en cas d'empoisonnement, il examina quels étaient les organes qui en renfermaient le plus après une intoxication.

Dans ce but, les cages dans lesquelles se trouvaient les lapins furent munies d'une installation particulière, permettant de recueillir l'urine dans des conditions convenables pour l'analyse.

On mit dans les cages des grilles en bois de chêne, au lieu des grilles en fer-blanc, sous lesquelles on plaça des coupes en porcelaine pour recevoir l'urine.

Les sels d'étain, triturés dans quelques centimètres cubes d'eau, furent introduits au moyen d'une sonde. Pendant la durée des essais, on pesa la bête avant chaque nouvelle prise du sel d'étain.

(1) *Zeitschrift für Untersuchung von Nahrungsmittel*, Bd. 18, 199.

L'urine fut analysée plus souvent.

Le Dr Eckardt exécuta ses essais d'après le plan suivant :

Empoisonnement aigu avec des sels d'étain :

a) Inorganiques (chlorure d'étain) ;

b) Organiques (acétate et tartrate d'étain).

Le premier essai, ayant pour but l'orientation générale, fut seulement qualitatif ; tandis que dans le 2e et le 3e, la recherche fut quantitative.

Les tableaux suivants donnent les résultats de ces recherches :

I. — *Essais avec du chlorure d'étain.*

ANIMAL Nº	JOUR de l'absorption du sel d'étain	QUANTITÉ donnée de chlor. d'étain	POIDS de l'animal	La mort eut lieu après	CONSTAT D'AUTOPSIE	AUTRES OBSERVATIONS
I	4 XI 07 6 XI 07 8 XI 07 10 XI 07	0,5 gr. 0,5 » 0,5 » périt	2300 gr. 2260 » 2230 » 2180 »	6 jours	Gastrite saignante, inflammation catarrhale des intestins, dégénérescence du foie et des reins, tumeur à la rate.	Dans les excréments quantité considérable d'étain, dans l'urine seulement des traces, cependant de l'albumine.
II	19 XI 07 25 XI 07 2 XII 07 3 XII 07	1,0 gr. 1,0 » 1,0 » périt	1750 gr. 1710 » 1600 » 1560 »	14 jours	Corrosion et inflammation de la membrane muqueuse de l'estomac, œdème pulmonaire, dégénérescence du foie, des reins et du cœur.	Dans les excréments, beaucoup d'étain. Dans l'urine une fois des traces, cependant de l'albumine.
III	19 XI 07 25 XI 07 2 XII 07 5 XII 07	1,0 gr. 1,0 » 1,0 » périt	1800 gr. 1730 » 1680 » 1625 »	16 jours	Corrosion et inflammation de la membrane muqueuse de l'estomac. Pneumonia catarrhalis dégénérescence du foie, des reins et du cœur.	Dans les excréments, le premier jour après la prise, chaque fois une grande quantité d'étain. Dans l'urine, pas d'étain, cependant de l'albumine.

Les résultats des déterminations d'étain dans les organes séparés furent les suivants :

	ANIMAL N°	REINS	ESTOMAC	FOIE	RATE	CŒUR
Poids des organes	II	15,4 gr.	26,0 gr.	97,0 gr.	0,60 gr.	14,0 gr.
	III	14,0 gr.	29,0 gr.	88,0 gr.	0,85 gr.	14,3 gr.
Etain trouvé	II	0,0053 gr.	0,0253 gr.	0,009 gr.	—	0,0012 gr.
	III	0,0035 gr.	0,0192 gr.	0,0062 gr.	—	0,0008 gr.
Etain par kilog.	II	0,3441 gr.	0,9730 gr.	0,0927 gr.	—	0,0857 gr.
	III	0,250 gr.	0,7384 gr.	0,073 gr.	—	0,0558 gr.

II. — *Essais avec du tartrate d'étain.*

ANIMAL N°	JOUR de l'absorption du sel d'étain	QUANTITÉ donnée de sel d'étain	POIDS de l'animal	LA MORT eut lieu après	CONSTAT d'autopsie	AUTRES OBSERVATIONS
IV	12 XII 07	1 gr.	1630 gr.	58 jours	Gastrite chronique, dégénérescence du foie, des reins et du cœur.	Dans les excréments, grandes quantités d'étain, tandis que dans l'urine, de l'albumine, régulièrement après chaque dose.
	23 XII 07	1 gr.	1610 »			
	13 I 08	1 gr.	1555 »			
	17 I 08	1,5 gr.	1480 »			
	22 I 08	1,0 gr.	1450 »			
	8 II 08	périt	1410 »			
V	12 XII 07	1 gr.	1700 gr.	48 jours	Gastrite chronique, dégénérescence du foie, des reins et du cœur.	Manque d'appétit vers la fin, de même apparence de paralysie. L'urine et les excréments montrèrent la même proportion qu'au n° IV.
	23 XII 07	1 gr.	1630 »			
	13 I 08	1 gr.	1550 »			
	17 I 08	1,5 gr.	1480 »			
	22 I 08	1,0 gr.	1420 »			
	29 I 08	périt	1300 »			

En raison des symptômes de paralysie, on examina aussi le cerveau et la moelle épinière.

Les résultats de ces recherches chimiques sont résumés dans le tableau suivant :

	ANIMAL N°	REINS	ESTOMAC	FOIE	RATE	CŒUR	CERVEAU et Moëlle épiniere
Poids des organes	IV	12,7 gr.	23,0 gr.	87,0 gr.	0,75 gr.	12,6 gr.	5,0 gr.
	V	14,1 gr.	26,0 gr.	91,0 gr.	0,90 gr.	13,2 gr.	5,4 gr.
Étain trouvé	IV	0,0019 gr.	0.0096 gr.	0,0038 gr.	Traces	0,0004 gr.	0,0003 g.
	V	0,0032 gr	0,0084 gr.	0,0045 gr.	—	0,0006 gr.	traces
Étain par kg.	IV	0,1496 gr.	0,4173 gr.	0,0436 gr.	—	0,0317 gr.	0,06 gr.
	V	0,0778 gr.	0,3230 gr.	0,0494 gr.	—	0,0454 gr.	—

III. — *Essais avec de l'acétate d'étain.*

ANIMAL N°	JOUR de l'absorption du sel d'étain	QUANTITÉ donnée de sel d'étain	POIDS de l'animal	La mort eut lieu après	CONSTAT D'AUTOPSIE	OBSERVATIONS
VI	12 XII 07	1 gr.	2000 gr.	37 jours	Gastrite chronique, dégénérescence du foie et des reins; tumeur à la rate.	A partir du 17 I 08 on observa des symptômes de paralysie à la patte droite de derrière. Dans les excréments se trouvaient beaucoup d'étain.
	23 XII 07	1 gr.	—			
	13 I 08	1 gr.	1890 »			
	17 I 08	0,5 gr.	1875 »			
	22 I 08	2,0 gr.	1750 »			
	24 I 08	périt	1670 »			
VII	12 XI 07	1 gr.	1450 gr.	43 jours	Gastrite, dégénérescence du foie et des reins, tumeur à la rate.	Symptômes de paralysie ; dans les excréments, beaucoup d'étain, dans l'urine des traces.
	23 XII 07	1 gr.	—			
	13 I 08	1 gr.	1310 »			
	17 I 08	0,5 gr.	1240 »			
	18 I 08	périt	1220 »			

Les résultats des recherches chimiques sont les suivants :

	ANIMAL N°	REINS	ESTOMAC	FOIE	RATE	CŒUR	CERVEAU et Moëlle épinière
Poids des organes	VI	15,3 gr.	20,8 gr.	67,0 gr.	0,8 gr.	11,2 gr.	4,6 gr.
	VII	12,0 gr.	22,0 gr.	55,0 gr.	1,0 gr.	12,0 gr.	3,1 gr.
Étain trouvé	VI	0,0038 gr.	0,0089 gr.	0,0027 gr.	—	0,0005 gr.	0,0002 g.
	VII	0,0034 gr.	0,0145 gr.	0,0038 gr.	traces	0,0003 gr.	—
Étain par kg.	VI	0,2483 gr.	0,4278 gr.	0,0403 gr.	—	0,0446 gr.	0,0434 g.
	VII	0,2833 gr.	0,6590 gr	0,069 gr.	—	0,025 gr.	—

De ces tableaux, on peut conclure que le sel inorganique corrosif occasionne la mort plus rapidement que les sels organiques, à quoi on pouvait s'attendre.

Le tableau d'autopsie, de même, montre l'effet plus violent du sel inorganique dans la corrosion aiguë de l'estomac, tandis que les sels organiques provoquaient plutôt un catarrhe chronique.

Très intéressantes à noter, les apparitions de paralysie qu'on observa dans ces essais.

Nous pouvons maintenant résumer ainsi toute cette bibliographie :

On a pu provoquer des empoisonnements chez des animaux par incorporation, soit intraveineuse, soit sous-cutanée, soit stomacale, de sels d'étain non corrosifs.

Par la voie intraveineuse, l'intoxication fut très rapide, même avec des doses très minimes ; elle fut bien plus lente par la voie sous-cutanée.

Par incorporation stomacale continuelle, on put obtenir, en partie seulement. après un an, des symptômes d'intoxication.

De là, il faut admettre qu'une intoxication chronique peut être causée par une nourriture exclusivement composée de conserves en boîtes.

De cette littérature, il ressort que l'opinion des toxicologues a souvent varié depuis le commencement du siècle dernier.

Néanmoins, dans ces derniers temps, on tend plutôt à admettre la toxicité de l'étain.

Dans la partie qui suit, j'ai recherché et dosé l'étain, ainsi que les métaux qu'il renferme, dans les conserves les plus répandues vendues en boîtes de fer-blanc étamées et dans les aliments enveloppés en feuilles d'étain.

DIVISION DU TRAVAIL

CHAPITRE PREMIER

Exposé des différentes méthodes de la destruction de la matière organique.

CHAPITRE DEUXIÈME

Exposé des méthodes d'analyses employées.

a) Analyse qualitative.
b) Dosage des métaux.

CHAPITRE TROISIÈME

Analyses

I. — Végétaux.

a) Petits pois ;
b) Haricots verts coupés ;
c) Asperges ;
d) Tomates ;
e) Champignons ;
f) Oseille ;
g) Epinards.

II. — Conserves de viande.

a) Sardines à l'huile ;
b) Maquereaux au vin blanc ;
c) Homard ;
d) Civet de lièvre ;
e) Bœuf mode ;
f) Tripes à la mode de Caen.
g) Harengs en sauce.

III. — Conserves de fruits en boites de fer-blanc.

a) Fraises ;
b) Groseilles rouges ;
c) Cerises rouges.

IV. — Aliments enveloppés de feuilles d'étain.

a) Pâtés de foie gras ;
b) Fromage à la crème.

V. — Détermination de l'acidité de différentes conserves.

VI. — Influence de l'oxygène sur le contenu des boites de conserves ouvertes.

CONCLUSIONS

CHAPITRE PREMIER

EXPOSÉ DES DIFFÉRENTES MÉTHODES DE LA DESTRUCTION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE

On comprend facilement combien il doit être difficile de trouver des corps inorganiques en présence des matières organiques colorées, visqueuses, etc., et qu'il faut avant tout détruire complètement ces dernières.

Or, dans les analyse de médicaments, dans la recherche des poisons minéraux dans les aliments, dans l'analyse, enfin, au point de vue minéral, des plantes, des animaux ou de leurs parties, on peut rencontrer souvent les difficultés dont je parle.

J'indiquerai, dans ce qui suit, les différents procédés de la destruction des matières organiques indiquées dans les traités :

H.-A. Weber (1) dessèche 50 gr. de conserves, les cal-

(1) *Revue Intern. des Falsif.*, 1892, 5, 142.

cine et évapore le résidu avec de l'acide chlorhydrique. Il humecte, ensuite, de nouveau, avec de l'acide chlorhydrique concentré, et lave, à l'eau chaude, recueille le résidu sur filtre et le lave bien. Il évapore enfin à sec, calcine encore une fois et opère de nouveau, comme plus haut. Il concentre les solutions réunies à environ 200 centimètres cubes et les précipite ensuite par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure est chauffé au rouge, et on pèse l'étain sous forme de SnO^2.

A. Hilger et L. Labande (1) détruisent la substance organique selon le procédé de Halenke, avec de l'acide sulfurique concentré et de l'oxyde de mercure. Ils dissolvent ensuite le résidu dans le sulfure d'ammonium et soumettent la solution à l'électrolyse, avec un courant de 4 volts et 0,2 — 0,3 ampères.

Wirtle (2) emploie le procédé d'Orfila :

On chauffe très prudemment 120 gr. de viande dans une capsule en porcelaine d'un litre avec 5 ccm^3 d'acide sulfurique concentré, sur un plateau d'amiante.

De temps en temps, on ajoute de l'acide sulfurique concentré jusqu'à 20 ccm^3 en tout. Après quatre ou cinq heures, il reste un charbon poreux que l'on pulvérise après refroidissement et calcine dans une capsule. On enlève les parties attachées à la capsule en frottant avec du sous-carbonate de soude, et on les fond, ainsi que le contenu de la capsule, avec du salpêtre.

Après refroidissement, on dissout le produit fondu dans de l'eau et on y fait passer de l'acide carbonique. On sè-

(1) *Zeitschrift für Untersuchung von Nahrungs-u. Genussmittel*, 1899, 2, 795.

(2) *Chem. Zeitung*, 1900, 24, 263.

che le précipité recueilli sur filtre et le calcine avec du cyanure de potassium, à la température du rouge sombre.

On dissout de nouveau dans de l'eau chaude, filtre l'étain réduit, et le dissout dans de l'acide chlorhydrique concentré. Après avoir dilué avec de l'eau, on fait passer de l'hydrogène sulfuré dans la solution. On filtre le sulfure, le lave, l'imbibe avec une solution concentrée de nitrate d'ammonium, calcine très prudemment et pèse sous forme SnO^2.

A.-J. Vandevelde (1) détermine l'étain dans les aliments de la manière suivante :

On chauffe 10 gr. de substance sur un plateau d'amiante, dans un petit vase d'« Erlenmeyer » recouvert d'un entonnoir. avec 50 ccm^3 d'acide nitrique.

Après réaction, on ajoute de nouveau 50 ccm^3 d'acide, puis encore 10 gr. de substance et de nouveau 50 ccm^3 d'acide nitrique.

Après environ 12 heures, tout est dissous et on évapore la solution dans une capsule, jusqu'à consistance sirupeuse. On calcine le résidu dans une capsule de platine et enlève l'acide silicique, en chauffant avec du fluorammonium et faisant passer un courant d'air. On pèse ensuite, après avoir chauffé au rouge l'oxyde d'étain.

Arm. Gautier (2) détruit les matières organiques de la manière suivante : 60 à 100 gr. des produits suspects sont coupés en morceaux et, après avoir été desséchés à 100°, ils sont placés dans une capsule en porcelaine de 600 ccm^3

---

(1) *Zeitschrift für Untersuchungs u. Genussmittel*, 1904, 7, 676.
(2) *Cours de Chimie*, 2e édition, t. I, p. 314.

environ ; la matière est ensuite arrosée avec 30 gr. d'acide azotique pur ordinaire, additionné de 5 à 6 gouttes d'acide sulfurique pur, puis elle est chauffée modérément. La substance se liquéfie peu à peu, puis tend à s'épaissir et à prendre un ton orange. A ce moment, on retire la capsule du feu, et l'on ajoute 5 gr. d'acide sulfurique pur. La masse brunit et s'attaque vivement ; on la chauffe jusqu'à ce qu'elle commence à émettre quelques vapeurs d'acide sulfurique. On laisse alors tomber goutte à goutte, sur le résidu, 10 à 12 gr. d'acide azotique ; la matière se liquéfie, en dégageant d'abondantes vapeurs nitreuses. On la chauffe jusqu'à commencement de carbonisation. Le charbon ainsi obtenu, non adhérent à la capsule, léger, facile à pulvériser, est épuisé dans la capsule même par de l'eau bouillante, qui lui enlève la totalité de l'arsenic.

Ce procédé est tout à fait convenable pour la destruction des matières organiques dans le cas de la recherche de minimes quantités d'arsenic, d'après la méthode de G. Bertrand.

Deniges suit dans le même but le procédé suivant : 200 gr. de la substance sont mélangés dans une capsule en porcelaine de 2 litres, avec un poids égal d'acide azotique à 40° B. et 5 ccm^3 d'une solution de permanganate de potassium à 2 p. 100. Après un chauffage d'un quart d'heure ou d'une demi-heure, la désagrégation des matières est complète, et, la mousse produite au début s'étant affaissée, l'ébullition devient tranquille. A ce moment, on transvase le liquide dans une capsule de 1 litre, que l'on couvre avec un entonnoir de verre, dont le bord atteint le commencement du bec de la capsule, puis on chauffe

à l'ébullition pendant deux heures au moins, de façon à réduire le volume de 70-80 ccm³, en évitant que le liquide noircisse. On ajoute alors 80-100 gr. d'acide sulfurique pur, qui donne lieu à un dégagement de vapeurs rutilantes, en même temps que la masse brunit. A partir de ce moment, on fait tomber goutte à goutte de l'acide azotique, on chauffe, on recommence plusieurs fois l'addition de cet acide et on obtient finalement un liquide incolore ou à peine jaunâtre contenant l'arsenic ou les autres métaux recherchés (1).

Dans le procédé Fresenius-Bàbo, on détruit la substance organique par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse.

A ce but, on ajoute aux matières qui sont dans la capsule en porcelaine, et dont le poids peut s'élever à 100-200 gr., une quantité d'acide chlorhydrique pur de densité 1,10-1,12, égale ou un peu supérieure au poids des substances sèches contenues dans le mélange, puis assez d'eau pour donner au tout la consistance d'une bouillie claire.

L'acide chlorhydrique ajouté ne doit jamais dépasser le tiers du liquide total.

On y ajoute, dès le début, environ 2 gr. de chlorate de potassium (2) et l'on chauffe au bain-marie. Lorsque le

(1) Il a été proposé un grand nombre d'autres méthodes pour la destruction des matières organiques. Ces méthodes sont décrites dans l'ouvrage de Dragendorff (*Manuel de Toxicologie*, 2e édition française, par L. Gautier, p. 477 et suiv.). Je dois aussi appeler l'attention sur les méthodes indiquées par C. Pouchet (*Comptes rendus*, janvier 1881) et par G. Zucco (*Chem. Centralblatt*, 1888, p. 1598).

(2) A la place du chlorate de potassium, on peut, si l'on ne veut pas introduire de potassium dans la masse, employer aussi avec succès l'acide chlorique pur, recommandé par Sonnenschein et Jesérich (*Voy. Zeitschr. f. Anal. Chem.* XXII, 472).

liquide a pris la température de ce dernier, on y projette, à des intervalles de 5 à 10 minutes, en remuant, du chlorate de potassium, par portions de 0,5 à 2 gr., jusqu'à ce que le contenu de la capsule soit devenu bien homogène, fluide et jaune clair, et qu'en continuant de chauffer encore pendant 15 à 30 minutes, il conserve cette couleur ; il faut, pendant cette opération, ajouter de temps en temps de l'eau pour remplacer celle qui s'évapore. Lorsqu'on a atteint ce point, on ajoute encore une portion de chorate de potassium et on enlève la capsule du bain-marie. Après le refroidissement complet, on verse la liqueur, suivant la quantité, sur un filtre soit en toile, soit en papier blanc ; on laisse égoutter complètement le liquide et on le chauffe au bain-marie, en remplaçant l'eau qui s'évapore, jusqu'à ce que l'odeur du chlore ait complètement ou presque complètement disparu. On lave bien avec de l'eau chaude le résidu, on le dessèche et on le met de côté, en l'étiquetant, pour l'étudier ultérieurement. On évapore, à 100 ccm^3 environ et au bain-marie, l'eau de lavage, qu'on réunit, avec le dépôt qui peut s'y être formé, au principal liquide filtré.

On a souvent exprimé la crainte que dans le traitement qui vient d'être décrit il pourrait se volatiser de l'arsenic, de l'antimoine et de l'étain; mais de nouvelles expériencès effectuées par Fresenius, en employant un acide chlorhydrique de même concentration (1 partie d'acide à 1,12 de densité pour 2 parties d'eau), Fresenius a constaté que cette crainte n'était pas fondée.

CHAPITRE DEUXIÈME

EXPOSÉ DES MÉTHODES D'ANALYSE EMPLOYÉES

a) ANALYSE QUALITATIVE.

Après la destruction de la matière organique selon le procédé Fresenius-Bàbo, j'introduis dans un ballon le liquide obtenu, dont le volume est trois ou quatre fois plus grand que celui de l'acide chlorhydrique employé, je le chauffe au bain-marie à 70° et j'y fais passer pendant environ douze heures un courant lent d'acide sulfhydrique lavé ; je laisse refroidir en continuant le courant du gaz ; je lave le tube abducteur avec un peu d'ammoniaque et la liqueur ammoniacale provenant de ce lavage, rendue acide et réunie au liquide principal dans le ballon ; je ferme légèrement celui-ci avec du papier à filtrer et j'abandonne à une douce température de 30°, jusqu'à ce que l'odeur de l'acide sulfhydrique ait presque complètement disparu. Je rassemble sur un petit filtre le précipité ainsi formé et je le lave avec de l'eau chargée

d'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne contienne plus de chlore. J'évapore le liquide filtré de lavage après une nouvelle saturation par l'hydrogène sulfuré. Si cela produit un précipité, on le sépare par filtration, on le lave et on le réunit au précipité principal obtenu par l'acide sulfhydrique. Le précipité obtenu ainsi renferme du soufre libre, l'étain à l'état de sulfure, et, en général, tous les métaux des cinquième et sixième groupes également à l'état de sulfures.

Dans le commerce, l'étain offre différents degrés de pureté.

Le plus pur est celui de Banca ; il contient de 99,90 à 99,96 pour cent d'étain pur, tandis que les étains ordinaires n'en ont souvent que 94 pour cent.

Les éléments étrangers dont il faut tenir compte dans une analyse d'étain, sont : le plomb, le cuivre, le bismuth, l'antimoine, l'arsenic, le tungstène, le molybdène, le fer, le zinc, le manganèse, le nickel, le chrome et le soufre.

Comme il faut opérer sur une quantité considérable d'étain pour doser les métaux étrangers, qui ne sont qu'en petite quantité, on comprend que c'est un travail assez difficile de faire l'analyse complète d'un étain.

Pour mes analyses, il s'agissait principalement du dosage des métaux étrangers, tels surtout que l'arsenic, le plomb, le cuivre et l'antimoine.

Sur le désir de M. le professeur Dr Guérin, de me voir examiner des conserves au point de vue de la présence éventuelle de ces métaux indiqués plus haut, j'ai entrepris la séparation des oxydes du Ve groupe et ceux du VIe groupe, en traitant le précipité obtenu par l'acide sulfhydrique, par le sulfure d'ammonium.

Dans ce but, j'ai fait digérer le précipité sulfuré soigneusement lavé, comme il est indiqué plus haut, directement sur le filtre avec environ 5 ccm3 de sulfure d'ammonium jaune clair, en chauffant quelques instants à une douce chaleur. On laisse déposer, on décante sur un filtre le liquide surnageant, on fait de nouveau digérer le résidu dans un petit tube avec du sulfure d'ammonium et on filtre.

Le liquide filtré qui contient les métaux du groupe VI sous forme de sulfosels, est étendu avec de l'eau, puis additionné d'acide chlorhydrique jusqu'à réaction nettement acide ; cela fait, on chauffe doucement, on filtre pour séparer le précipité formé, qui contient les sulfures métalliques du groupe VI avec du soufre, on le lave complètement et on le traite d'après le procédé suivant :

Détermination de l'arsenic, de l'étain et de l'antimoine.

Après avoir débarrassé les sulfures mélangés de la plus grande partie de l'eau qu'ils retiennent, en plaçant sur du papier buvard le filtre sur lequel on les a recueillis, on les traite à une douce chaleur par l'acide chlorhydrique fumant: Le sulfure d'antimoine et le sulfure d'étain se dissolvent seuls, le sulfure d'arsenic reste indissous.

On chauffe jusqu'à ce que l'hydrogène sulfuré soit dégagé, on ajoute un peu d'eau et on filtre.

Si l'on traite le sulfure d'arsenic à chaud par l'acide azotique concentré — sur le filtre même s'il y en a très peu — ; si on ajoute un peu d'eau et si on filtre, on peut facilement, au moyen du molybdate d'ammonium, découvrir dans la solution l'acide arsénique produit.

Il se sépare en chauffant un précipité jaune foncé d'arsénio-molybdate d'ammonium (1) qui, au microscope, se montre formé d'aiguilles groupées en étoiles.

En traitant le sulfure d'arsenic, dissous à chaud par l'acide azotique, avec de l'acide sulfurique, en quantité suffisante pour chasser l'acide azotique, on évapore d'abord au bain-marie et à la fin à une température un peu élevée, jusqu'à ce qu'il commence à se dégager des vapeurs denses d'acide sulfurique hydraté, on laisse refroidir, on étend et on filtre.

On peut maintenant introduire ce liquide directement dans l'appareil de Marsh, afin d'y rechercher l'arsenic.

En vue de la recherche de très petites quantités d'arsenic, que les conserves à analyser pouvaient renfermer, j'ai adopté, pour mes analyses, le procédé suivant de G. Bertrand (2),

L'arsenic doit être rassemblé dans un très petit volume de liquide et l'appareil de Marsh débarrassé de toute trace d'oxygène, en faisant passer dans l'appareil, monté et chargé d'une quantité convenable de zinc aussi pur que possible et surtout complètement exempt d'arsenic, pendant quelques minutes, un bon courant d'anhydride carbonique.

Quand l'appareil est ainsi bien purgé d'air, on verse par le tube à entonnoir, sur le zinc, de l'eau jusqu'à ce que l'extrémité inférieure du tube plonge dans ce liquide jusqu'à une certaine hauteur et alors, par le même tube à entonnoir, on verse peu à peu de l'hydrate d'acide sulfurique pur étendu de trois parties d'eau, de façon à

(1) $As\,O^4\,(N\,H^4)^3\,.\,12\,Mo^{03}$.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 1902, t. XXVII, p. 851.

produire un courant d'hydrogène régulier et pas très fort. Il faut d'abord s'assurer que ni le zinc, ni l'acide sulfurique ne contienne d'arsecnic. Pour cela, on écrase la flamme avec une soucoupe en porcelaine ; si l'hydrogène renferme de l'hydrogène arsénié, il se forme sur la porcelaine des taches brunes ou d'un brun noirâtre d'arsénic solide.

Si cela n'a pas lieu, on chauffe encore le tube à analyse, de manière à le porter au rouge, et l'on attend, pour s'assurer qu'il ne se forme pas de dépôt d'arsenic dans la partie rétrécie du tube.

Lorsqu'on s'est ainsi convaincu que l'hydrogène est bien pur, on verse, par le tube à entonnoir, le liquide dans lequel on veut rechercher l'arsenic et on lave le tube avec de l'eau pure. Comme tubes à analyses, il faut prendre des tubes de verre de petit diamètre (1 m/m. au plus intérieurement, s'il s'agit de rechercher des quantités notablement inférieures à un centième de milligramme).

Après les avoir bien lavés à l'acide sulfurique chaud ou à l'eau régale, puis à l'eau, à l'alcool et à l'éther, on les dessèche complètement, puis on les coupe d'une longueur telle que l'extrémité soit à 10-15 cm. où se formera l'anneau et, enfin, on les étire très finement sur plusieurs centimètres. Il est utile de dessécher le courant gazeux au sortir du flacon, en le faisant passer à travers une colonne d'ouate préalablement chauffée à 110-120° ou un tube rempli de coton et de chlorure de calcium.

Enfin, pour empêcher l'enduit arsénical de s'étaler sur une trop grande surface, il est bon de favoriser la condensation immédiate des vapeurs arsenicales en entourant le tube, en un point convenablement choisi, d'un petit

réfrigérant. Celui-ci se compose tout simplement d'une bande de papier à filtrer de 4 à 5 cm. de largeur ; cette bande fait plusieurs fois le tour du tube et reçoit de l'eau goutte à goutte d'un petit réservoir placé au-dessus ; l'eau en excès s'écoule par l'extrémité libre de la bande qui pend sur une longueur de 1 à 2 cm.

L'enduit arsenical, rassemblé ainsi sur un très petit espace, ne risque plus d'échapper à l'observation.

En chauffant le tube indiqué plus haut, il se dépose, au-delà du point chauffé dans la partie étirée, un miroir brillant d'arsenic.

Avec des quantités d'arsenic supérieures à un centième de milligramme et des tubes à paroi mince, le petit réfrigérant devient inutile.

Dans le cas de la recherche de minimes quantités d'arsenic, dans les matières organiques, il faut avoir soin de n'introduire dans l'appareil de Marsh que des produits bien attaqués ne renfermant aucune trace de matières organiques.

Détermination et séparation de l'étain et de l'antimoine.

Dans la dissolution chlorhydrique contenant l'étain et l'antimoine, additionnée de quelques gouttes d'acide azotique ou d'un peu de chlorate de potassium et portée à l'ébullition, on met, tant qu'il s'en dissout, du fer en fils aussi pur que possible (se dissolvant presque sans résidu dans l'acide chlorhydrique).

L'antimoine est précipité, et l'étain est ramené à l'état de protochlorure.

Quand tout l'antimoine est précipité, et que tout le fer

paraît dissous, on ajoute encore un peu d'acide chlorhydrique, on laisse déposer, on décante le liquide et l'on s'assure que le fer n'y précipite plus rien. On est ainsi certain qu'il n'y a plus de fer non dissous, ni d'antimoine en dissolution. L'antimoine ainsi obtenu, redissous dans l'eau régale, puis évaporé en présence d'$SO^4 H^2$ peut alors être caractérisé qualitativement dans l'appareil de Marsch.

On précipite l'étain avec l'acide sulfhydrique dans la dissolution étendue et suffisamment acide, qui contient le fer et on dose ensuite l'étain à l'état de bioxyde (1).

On abandonne le vase couvert, bien bouché, dans un lieu chaud, et l'on filtre.

Pour laver le précipité et éviter que les eaux de lavage ne passent troubles à travers du filtre, on emploie d'abord une dissolution concentrée de chlorure de sodium, que l'on déplace ensuite avec une solution d'acétate d'ammonium contenant un léger excès d'acide acétique.

On met d'abord, sur un verre de montre, tout le précipité desséché, on brûle le filtre avec précaution dans un creuset en porcelaine pesé, on humecte les cendres avec un peu d'acide azotique et on chauffe au rouge ; on fait tomber le sulfure dans le creuset refroidi, on ferme, on chauffe assez longtemps à une douce chaleur, on ôte le couvercle et l'on chauffe doucement au contact de l'air, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide sulfureux. (2)

On chauffe alors fortement, on laisse un peu refroidir,

(1) Cette méthode entière, bien conduite, donne de bons résultats (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 107).

(2) Si l'on chauffait trop fort au début, il se volatiliserait du sulfure, dont les vapeurs, au contact de l'air, se changeraient en oxyde d'étain,

on met un petit morceau de carbonate d'ammonium dans le creuset et l'on chauffe de nouveau fortement, pour chasser les dernières traces d'acide sulfurique formé.

Si, après des calcinations répétées avec addition de carbonate d'ammonium, le poids reste constant, l'opération est terminée. Le bioxyde d'étain obtenu ainsi est une poudre jaune-paille, à laquelle la chaleur donne une couleur variant du jaune vif au brun, insoluble dans l'eau et dans les acides.

Traitement du précipité non dissous dans le sulfure d'ammonium et détermination des métaux du groupe V.

Après un lavage complet, on fait bouillir, avec de l'acide azotique, le précipité qui n'a pas été dissous par le sulfure d'ammonium. Cette opération se fait le plus facilement dans une petite capsule en porcelaine, en chauffant d'abord le précipité avec un peu d'eau, puis ajoutant peu à peu de l'acide azotique et continuant de chauffer, en agitant continuellement.

On filtre pour séparer le soufre précipité, et l'on traite comme il suit le liquide, après l'avoir dépouillé, par évaporation, de la plus grande partie de l'acide azotique.

On ajoute alors, dans une petite capsule en porcelaine, à toute la dissolution azotique, une assez notable quantité d'acide sulfurique étendu ; on évapore au bain-marie, jusqu'à ce que l'acide azotique soit chassé.

On étend le résidu d'eau renfermant un peu d'acide sulfurique, on sépare aussitôt par filtration le sulfate de plomb insoluble et on l'essaie après lavage ,d'après le procédé suivant : On ajoute à l'essai un peu d'une disso-

lution de chromate de potassium et l'on chauffe ; le précipité blanc se change en chromate jaune de plomb.

Détermination du cuivre.

La présence d'une quantité notable de cuivre est déjà décelée par la couleur bleue de la liqueur, d'où le sulfate de plomb a été séparé, et qui a été rendue ammoniacale ; toutefois, de très faibles traces de ce métal pourraient échapper, si on ne s'en tenait qu'à la couleur de la liqueur ammoniacale.

Pour procéder avec certitude, on évapore jusqu'à siccité le liquide ammoniacal, on ajoute un peu d'eau et une quantité d'acide chlorhydrique juste suffisante pour que le liquide ait une réaction acide, et on procède aux essais suivants :

On essaie le liquide avec le prussiate jaune de potasse. Un précipité rouge brun ou, avec de petites quantités, un trouble rouge brun clair indique le cuivre.

Le précipité de sulfures métalliques ne se dissout parfois pas complètement dans l'acide azotique bouillant, mais outre le soufre qui surnage, il y a encore une partie du précipité non dissoute.

Le résidu insoluble peut contenir (outre le sulfure de mercure) du sulfure de cadmium et du sulfate de plomb. Vu qu'il s'agit pour mes analyses, dans ce résidu principalement du plomb, on chauffe avec une solution concentrée d'acétate d'ammonium, avec laquelle on épuise le résidu, et essayant avec de l'hydrogène sulfuré ou du chromate de potassium on peut reconnaître le plomb dans la liqueur filtrée.

b) ANALYSE QUANTITATIVE

Tout en recherchant une précision aussi grande que possible dans les analyses que j'ai faites, je me suis arrêté aux méthodes offrant les données les plus constantes, tout en étant d'une exécution assez rapide. J'ai fixé mon choix sur les méthodes pondérales, où toutes mes pesées ont été faites sur une balance d'analyse sensible au cinquième de milligramme.

Comme il faut opérer sur une quantité considérable d'étain pour doser les métaux étrangers, qui ne sont qu'en petite quantité, on comprend que c'est un travail assez difficile de faire l'analyse complète d'un étain. Pour mes analyses, il s'agissait principalement du dosage des métaux étrangers de l'étain, tels surtout que l'arsenic, l'antimoine, le plomb et le cuivre.

Dosage de l'arsenic.

Pour mes analyses, il s'agissait d'employer un procédé qui permettait le dosage de traces extrêmement faibles d'arsenic.

Pour cette recherche, j'ai adopté le procédé indiqué dans mon exposé d'analyse qualitative, à l'aide de l'appareil Marsh, en dosant l'arsenic dégagé à l'état d'hydrogène arsénié gazeux, AsH^3, où cette réaction me permettait de découvrir les moindres traces d'arsenic. Comme tubes à analyses, j'ai pris des tubes en verre de petit diamètre (1 m/m au plus intérieurement, vu qu'il s'agissait de rechercher des quantités notablement inférieures à un centième de milligramme.

En comparant mes résultats avec une échelle de tubes

renfermant différents anneaux obtenus avec un milligramme, un dixième de milligramme, un vingtième de milligr,, un cinquantième de milligr., un centième de milligr. et un cent cinquantième de milligramme d'arsenic, j'ai dosé les quantités minimes d'arsenic que renfermaient les conserves analysées.

Dosage de l'étain.

Dans mes analyses, j'ai dosé l'étain à l'état de bioxyde par précipitation à l'état de sulfure, suivant le procédé indiqué dans mon exposé d'analyse qualitative.

Après avoir séché et chauffé le précipité obtenu au rouge jusqu'au poids constant, j'ai pesé, après refroidissement, le creuset et son contenu, qui ne pouvait être que du bioxyde d'étain.

Ensuite, je l'ai calculé en étain pur et finalement j'ai déterminé le contenu en étain de 100 gr. de conserves.

$$Sn\,O^2 \times 0{,}7866 = Sn.$$

En vue de la méthode par les liqueurs titrées, le dosage de l'étain par transformation du protochlorure en bichlorure par les agents d'oxydation (bichromate de potassium, iode, permanganate de potassium, etc.), offre des difficultés, provenant de ce que le protochlorure peut s'oxyder aux dépens de l'oxygène de l'air libre ou de l'air dissous dans l'eau employée, et cela avec une rapidité différente suivant les circonstances où se fait l'opération.

En vue des traces minimes d'antimoine que pouvaient renfermer les conserves en question, j'ai caractérisé ce métal avec l'appareil de Marsh, d'après le procédé indi-

qué plus haut dans le chapitre d'analyse qualitative, ou encore en évaporant à sec en présence de SO^4H^2 la liqueur débarrassée des autres métaux, et introduisant le résidu dans l'appareil de Marsh.

Dosage du plomb.

Pour ce dosage, je me suis borné à la méthode par précipitation à l'état de sulfate.

J'ai filtré le précipité, indiqué plus haut dans le chapitre d'analyse qualitative, après l'avoir laissé longtemps déposer et je l'ai lavé avec de l'eau additionnée d'un peu d'acide sulfurique. Ensuite, j'ai chassé le liquide acide par un lavage répété avec de l'alcool, j'ai séché et finalement j'ai calciné le précipité et le filtre séparément dans un creuset de porcelaine, d'après la méthode suivante :

On place le creuset sur une feuille de papier glacé, on retire de l'entonnoir le filtre bien desséché contenant le précipité ; on le presse légèrement contre la feuille de papier pour détacher le précipité du filtre et on jette le contenu dans le creuset. On détache les parties qui resteraient adhérentes en pressant de nouveau ou en frottant légèrement les deux faces du filtre plié en deux, et on remet de nouveau dans le creuset ce qui se détache.

Au-dessus de la feuille de papier glacé, on coupe le filtre en 8 ou 10 morceaux avec des ciseaux propres, on chauffe le couvercle du creuset au rouge et on y place les morceaux du filtre les uns après les autres, en se servant d'une petite pince.

Enfin, on maintient la température rouge jusqu'à la combustion complète des dernières traces de charbon.

On procède enfin à la calcination du précipité qui est dans le creuset ; vers la fin, on pose le couvercle contenant les cendres du filtre, on porte sous l'exsiccateur, et on pèse après refroidissement complet.

$$PbSO^4 \times 0{,}6832 = Pb.$$

Dosage du cuivre.

Pour mes analyses, il était impossible de doser le cuivre à l'état de protosulfure ou à l'état d'oxyde de cuivre *en vue des quantités* minimes que renfermaient les conserves à analyser.

J'ai donc évaporé presque à siccité la dissolution ammoniacale obtenue par l'analyse qualitative, j'ai ajouté ensuite un peu d'eau et une quantité d'acide chlorhydrique juste suffisante pour que le liquide ait une réaction acide.

Avec du prussiate jaune de potasse (1 : 20) j'ai dosé le cuivre à l'état de ferrocyanure de cuivre, $Cu^2\,Fe\,(C\,Az)^6$, où il se produisit une coloration plus ou moins rougeâtre.

J'ai ensuite déterminé la quantité de cuivre en comparant ce liquide avec une série de tubes présentant différentes colorations que j'avais obtenues par l'influence de plusieurs dissolutions de cuivre d'une concentration connue (0 gr. 01, 0 gr.005, 0 gr. 0001, 0 gr. 0005) sur une solution de prussiate jaune de potasse 1 : 20.

CHAPITRE TROISIÈME

ANALYSES

Pour mes analyses, j'ai employé des conserves en boîtes de fer-blanc étamées, venant de différentes maisons de la France et de l'Allemagne, et j'ai porté mon attention sur la présence de l'étain et de ses métaux étrangers, dans les aliments et comestibles suivants :

I. — Végétaux.
II. — Conserves de viande.
III. — Conserves de fruits.
IV. — Aliments enveloppés de feuilles d'étain.

I. — Analyses des végétaux

Pour ces recherches, je me suis borné à l'analyse de conserves de petits pois et de haricots verts, qui sont très employés pour l'alimentation populaire.

Outre ces deux sortes de légumes ordinaires, j'ai analysé aussi des asperges, des tomates, des champignons, de l'oseille et des épinards.

J'ai toujours apporté une grande attention à l'ouverture des boîtes, pour éviter une souillure du contenu par

des éclats de métal. Le premier essai porta sur des *petits pois* d'une maison allemande.

A l'ouverture de la boîte, les parois présentaient des traces certaines d'une dissolution de l'étamage ; à différents endroits on pouvait même apercevoir le fer-blanc brillant.

La sauce qui se trouvait sur les pois pesait 200 gr.; elle avait une réaction un peu acide. L'ayant entièrement recueillie à travers un linge, j'y ai recherché l'étain et ses métaux étrangers suivant la méthode indiquée plus haut.

I. — RÉSULTAT

ÉTAIN : Capsule + SnO^2 = 8 gr. 207
Capsule tarée = 8 gr. 198

0 gr. 009 SnO^2

correspondant à 0 gr. 007079 Sn ; par conséquent cette sauce renfermait 3 mgr. 539 °/₀ d'étain.

Antimoine :
Arsenic :
Plomb :
Cuivre : } ——— *rien*

Pour le 2e essai, j'ai pris 500 gr. de *petits pois* venant d'une maison française. Le contenu de la boîte était intacte et frais.

II. — RÉSULTAT

ÉTAIN : Capsule + SnO^2 = 8 gr. 555
Capsule tarée = 8 gr. 475

0 gr. 080 SnO^2

correspondant à 0 gr. 0629 Sn; ces petits pois renfermaient donc 12 mgr. 585 °/₀ d'étain.

Antimoine : } ——— *rien*
Arsenic : }
Cuivre : Traces (0 gr. 001)
Plomb : Capsule + Pb S O^4 = 8 gr. 238
Capsule tarée = 8 gr. 237
0 gr. 001 Pb S O^4
= O gr. 0006832 Pb = 0 mgr. 1366 °/₀ Pb

III. — RÉSULTAT

Un 3e essai, avec 100 gr. de *petits pois* venant d'une autre maison, donna le résultat suivant :

ÉTAIN : Capsule + Sn O^2 = 9 gr. 826
Capsule tarée = 9 gr. 809
0 gr. 017 Sn O^2
= O gr. 01337 Sn ; ces petits pois renfermaient donc 13 mgr. 37 °/₀ d'étain.

Arsenic : } ——— *rien*
Antimoine : }
Cuivre : Traces 0, 0005
Plomb : Capsule + Sn O^2 = 9 gr. 4559
Capsule tarée = 9 gr. 4550
0 gr. 0009
= 0 gr. 0006148 Pb = 0 mgr. 6148 °/₀ Pb

Le plomb provient probablement en grande partie de la soudure, attendu que l'on autorise (selon le décret du Bureau de santé allemand) pour la soudure une proportion de 10 parties de plomb pour 100 d'étain, tandis que l'étain pour étamage ne doit renfermer que 1% de plomb.

IV. — Pour mon 4e essai, j'ai employé des *haricots verts coupés*. D'abord, j'ai analysé, avec le même pro-

cédé qu'au premier essai, la sauce, qui avait un volume de 200 ccm³ et une réaction légèrement acide.

Dans la sauce, il y avait :

0 gr. 012 $Sn O^2$ = 0 gr. 00943 d'étain, correspondant à 4 mgr. 71 °/₀ d'étain.

Antimoine :
Arsenic :
Plomb :
Cuivre : ——— *rien*

V. — L'analyse de 200 gr. de *haricots verts coupés* a donné le résultat suivant :

ÉTAIN : Capsule + $Sn O^2$ = 9 gr. 454
Capsule tarée = 9 gr. 437

0 gr. 017 $Sn O^2$

= 0 gr. 01337 Sn ; les haricots renfermaient donc 6 mgr. 68 °/₀ d'étain.

Antimoine : ——— *rien*
Arsenic : 0 gr. 0002 ; par conséquent 0 gr. 0001 °/₀ As
Cuivre : 0 gr. 001 ; par conséquent 0 gr. 0005 °/₀ Cu
Plomb : Capsule + $Pb S O^4$ = 8 gr. 8652
Capsule tarée = 8 gr. 8640

0 gr. 0012 $Pb S O^4$

= 0 gr. 000819 Pb ; par conséquent les haricots renfermaient 0 gr. 0004095 °/₀ Pb.

VI. — L'essai suivant concerna des *asperges*.

Déjà l'aspect des parois de la boîte permettait de conclure que l'étain s'était dissout dans le contenu. Elles étaient revêtues en effet, partout où le liquide les avait

touchées, d'un « moiré métallique » caractéristique, qui se forme par l'action des acides sur l'étain. Les endroits où les asperges avaient touché la paroi présentaient une apparence plus métallique que ceux en contact direct avec la sauce.

Cette sauce en quantité abondante avait une réaction assez fortement acide. Je l'ai transvasée immédiatement après l'ouverture de la boîte et filtrée.

Après avoir acidulé le liquide avec de l'acide chlorhydrique, je l'ai traité ensuite par l'hydrogène sulfuré. Dans quatre boîtes d'asperges examinées, je n'ai pu constater dans la sauce que des traces d'étain.

J'ai donc analysé ensuite les asperges seules de quatre boîtes achetées dans différentes maisons françaises et allemandes. Dans chaque essai, j'ai traité 100 gr. de produit.

VI. — ANALYSE N° I

RÉSULTAT :

ÉTAIN : Capsule + SnO^2 = 7 gr. 226
Capsule tarée = 7 gr. 198

0 gr. 028 SnO^2
= 0 gr. 02202 Sn = 22 mgr. 02 °/₀ Sn

Cuivre : } ——— *rien*
Antimoine : }

Arsenic : 0 gr. 0002

Plomb : Capsule + $PbSO^4$ = 9 gr. 646
Capsule tarée = 9 gr. 644

0 gr. 002 $PbSO^4$
= O, 001366 Pb = 1 mgr. 366 °/₀ Pb

VII. — ANALYSE N° II D'ASPERGES

RÉSULTAT :

ÉTAIN : Capsule + SnO^2 = 13 gr. 384
Capsule tarée = 13 gr. 335

0 gr. 049 SnO^2

= 0 gr. 03854 Sn = 38 mgr. 54 °/₀ Sn

Cuivre : } ——— *néant*
Antimoine : }

Arsenic : 0 gr. 0002

Plomb : Capsule + $PbSO^4$ = 11 gr. 477
Capsule tarée = 11 gr. 474

0 gr. 003 $PbSO^4$

= 0 gr. 0020496 Pb = 2 mgr. 0496 °/₀ Pb

VIII. — ANALYSE N° III D'ASPERGES

RÉSULTAT :

ÉTAIN : Capsule + SnO^2 = 7 gr. 463
Capsule tarée = 7 gr. 421

0 gr. 042 SnO^2

= 0 gr. 033037 Sn = 33 mgr. 037 °/₀ Sn

Arsenic : }
Antimoine : } ——— *néant*
Cuivre : }

Plomb : Capsule + $PbSO^4$ = 8 gr. 7245
Capsule tarée = 8 gr. 722

0 gr. 0025 $PbSO^4$

= 0 gr. 001708 Pb = 1 mgr. 708 °/₀ Pb

IX. — ANALYSE N° IV D'ASPERGES

RÉSULTAT :

ÉTAIN : Capsule + SnO^2 = 13 gr. 284
Capsule tarée = 13 gr. 235

0 gr. 049 SnO^2

= 0 gr. 038543 Sn = 38 mgr. 543 °/₀ Sn

Cuivre :
Antimoine : ——— *néant*

Arsenic : 0 gr. 0001

Plomb : Capsule + $PbSO^4$ = 11 gr. 458
Capsule tarée = 11 gr. 455

0 gr. 003 $PbSO^4$

= 0 gr. 0020496 Pb = 2 mgr. 0496 °/₀ Pb

X. — L'analyse de conserves de *tomates* en boîtes a donné les résultats suivants :

(Quantité de tomates employée = 100 gr.).

ÉTAIN : Capsule + SnO^2 = 9 gr. 226
Capsule tarée = 9 gr. 214

0 gr. 012 SnO^2

correspondant à 0 gr. 00943 d'étain métallique
= 9 mgr. 43 °/₀ Sn

Arsenic : 0 gr. 0002

Antimoine :
Cuivre : ——— *néant*
Plomb :

XI. — ANALYSE DE CONSERVES DE CHAMPIGNONS

RÉSULTAT :

(Quantité employée = 100 gr.)

ÉTAIN : Capsule + SnO^2 = 8 gr. 740
Capsule tarée = 8 gr. 719

0 gr. 021 SnO^2

= gr. 01651 Sn = 16 mgr. 51 °/₀ Sn

Antimoine : **Arsenic** : ——— *néant*

Cuivre : 0 gr. 001

Plomb : Capsule + $PbSO^4$ = 8 gr. 381
Capsule tarée = 8 gr. 378

0 gr. 003 $PbSO^4$

= 0 gr. 0020496 Pb = 2 mgr. 0496 °/₀ Pb

XII. — ANALYSE DE CONSERVES D'OSEILLES

RÉSULTAT :

ÉTAIN : Capsule + SnO^2 = 8 gr. 660
Capsule tarée = 8 gr. 631

0 gr. 029 SnO^2

= 0 gr. 02281 Sn = 22 mgr. 81 °/₀ Sn

Antimoine : **Cuivre** : **Plomb** : ——— *néant*

Arsenic : 0 gr. 0002

XIII. — ANALYSE DE CONSERVES D'ÉPINARDS

RÉSULTAT :

ÉTAIN : Capsule + $Sn\,O^2$ = 13 gr. 358
Capsule tarée = 13 gr. 334

0 gr. 024 $Sn\,O^2$
= 0 gr. 01887 Sn = 18 mgr. 87 °/₀ Sn

Antimoine :
Arsenic : } ——— *néant*
Cuivre :

Plomb : Capsule + $Pb\,S\,O^4$ = 11 gr. 4659
Capsule tarée = 11 gr. 4640

0 gr. 0019 $Pb\,S\,O^4$
= 0 gr. 001298 Pb = 1 mgr. 298 °/₀ Pb

II. — Analyses de conserves de viande

J'ai analysé des conserves de viande, dont l'usage est très répandu, et que je me suis procurées dans diverses maisons françaises et allemandes. Ce sont les suivantes :

a) Sardines à l'huile ;
b) Maquereaux au vin blanc ;
c) Homard ;
d) Civet de lièvre ;
e) Bœuf à la mode ;
f) Tripes à la mode de Caen ;
g) Harengs en sauce.

Les boîtes de conserves furent ouvertes, comme tou-

jours, avec de grandes précautions et soumises à une inspection minutieuse. Les parois présentèrent, comme pour les autres boîtes, des traces certaines de dissolution de l'étamage ; on apercevait même en beaucoup d'endroits le fer-blanc brillant.

Pour la détermination quantitative de l'étain, j'ai découpé les conserves animales en morceaux aussi fins que possible et les ai pesées exactement avec une portion correspondante de sauce.

Après destruction de la matière organique suivant le procédé Fresenius-Babo, j'ai fait passer un courant d'hydrogène sulfuré à une température modérée et j'ai ensuite déterminé et pesé les métaux en question suivant ma méthode indiquée plus haut.

Résultats :

a) *Sardines à l'huile*

Quantité employée = 100 gr.

XIV. — ANALYSE N° I

ÉTAIN : Capsule + SnO^2 = 7 gr. 466
Capsule tarée = 7 gr. 428

0 gr. 038 SnO^2

= 0 gr. 02989 Sn = 29 mgr. 89 °/₀ Sn

Arsenic : } ——— *néant*
Antimoine : }

Cuivre : 0 gr. 001

Plomb : Capsule + $PbSO^4$ = 11 gr. 378
Capsule tarée = 11 gr. 374

0 gr. 004 $PbSO^4$

= 0 gr. 002732 Pb = 2 mgr. 732 °/₀ Pb

XV. — ANALYSE N° II

ÉTAIN : Capsule + SnO^2 = 13 gr. 488
Capsule tarée = 13 gr. 455

0 gr. 033 SnO^2

0 gr. 02595 Sn = 25 mgr. 95 °/₀ Sn

Arsenic :
Antimoine : } ——— *néant*
Cuivre :

Plomb : Capsule + $PbSO^4$ = 11 gr. 378
Capsule tarée = 11 gr. 374

0 gr. 004 $PbSO^4$

= 0 gr. 002732 Pb = 2 mgr. 732 °/₀ Pb

b) *Maquereaux au vin blanc*

(Quantité employée = 100 gr.)

XVI. — ANALYSE N° I

ÉTAIN : Capsule + SnO^2 = 8 gr. 757
Capsule tarée = 8 gr. 722

0 gr. 035 SnO^2

Antimoine : } ——— *néant*
Cuivre :

Arsenic : 0 gr. 0003

Plomb : Capsule + $PbSO^4$ = 11 gr. 466
Capsule tarée = 11 gr. 464

0 gr. 002 $PbSO^4$

= 0 gr. 0013664 Pb = 1 mgr. 3664 °/₀ Pb

XVII

c) *Homard*

(Quantité employée = 100 gr.)

ÉTAIN : Capsule + SnO^2 = 9 gr. 259
Capsule tarée = 9 gr. 210

0 gr. 049 SnO^2

= 0 gr. 03854 Sn = 38 mgr. 54 °/₀ Sn

Antimoine : } *néant*
Cuivre : }

Arsenic : 0 gr. 00002

Plomb : Capsule + $PbSO^4$ = 8 gr. 868
Capsule tarée = 8 gr. 863

0 gr. 005 $PbSO^4$

0 gr. 003416 Pb = 3 mgr. 416 °/₀ Pb

XVIII. — ANALYSE N° II

ÉTAIN : Capsule + SnO^2 = 12 gr. 414
Capsule tarée = 12 gr. 371

0 gr. 043 SnO^2

= 0 gr. 03382 Sn = 33 mgr. 82 °/₀ Sn

Antimoine : } *néant*
Cuivre : }

Arsenic : 0 gr. 0001

Plomb : Capsule + $PbSO^4$ = 11 gr. 375
Capsule tarée = 11 gr. 372

0 gr. 003 $PbSO^4$

0 gr. 002049 Pb = 2 mgr. 049 °/₀ Pb

d) *Civet de lièvre*
(Quantité employée = 100 gr.)

XIX. — ANALYSE N° I

ÉTAIN : Capsule + $Sn\,O^2$ = 12 gr. 392
Capsule tarée = 12 gr. 371

0 gr. 021 $Sn\,O^2$
= 0 gr. 01651 Sn = 16 mgr. 51 °/₀ Sn

Antimoine :
Arsenic :
Cuivre : ——— *néant*
Plomb :

XX. — ANALYSE N° II

ÉTAIN : Capsule + $Sn\,O^2$ = 7 gr. 152
Capsule tarée = 7 gr. 135

0 gr. 017 $Sn\,O^2$
= 0 gr. 01337 Sn = 13 mgr. 37 °/₀ Sn

Antimoine :
Cuivre : ——— *néant*
Plomb :
Arsenic : 0 gr. 0002

e) *Bœuf à la mode*
(Quantité employée = 100 gr.)

XXI

ÉTAIN : Capsule + $Sn\,O^2$ = 9 gr. 476
Capsule tarée = 9 gr. 437

0 gr. 039 $Sn\,O^2$
= 0 gr. 030677 Sn = 30 mgr. 677 °/₀ Sn

Antimoine :
Cuivre : } ——— *néant*
Arsenic :

Plomb : Capsule + $PbSO^4$ = 11 gr. 460
Capsule tarée = 11 gr. 455

0 gr. 005 $PbSO^4$

= 0 gr. 003416 Pb = 3 mgr. 416 °/₀ Pb

f) *Tripes à la mode de Caen*
(Quantité employée = 100 grammes)

XXII

ÉTAIN ; Capsule + SnO^2 = 8 gr. 236
Capsule tarée = 8 gr. 198

0 gr. 038 SnO^2

= 0 gr. 02989 Sn = 29 mgr. 89 °/₀ Sn

Antimoine :
Cuivre : } ——— *néant*

Arsenic : 0 gr. 0001

Plomb : Capsule + $PbSO^4$ = 8 gr. 723
Capsule tarée = 8 gr. 722

0 gr. 001 $PbSO^4$

= 0 gr. 0006832 Pb = 0 mgr. 6832 °/₀ Pb

g) *Harengs en sauce*
(Quantité employée = 100 grammes)

XXIII. — ANALYSE N° 1.

ÉTAIN : Capsule + SnO^2 = 8 gr. 194
Capsule tarée = 8 gr. 165

0 gr. 029 SnO^2

= 0 gr. 02281 Sn = 22 mgr. 81 °/₀ Sn

Antimoine :
Arsenic : } ——————— *néant*
Cuivre :

Plomb : Capsule + $PbSO^4$ = 8 gr. 8642
Capsule tarée = 8 gr. 863

0 gr. 0012 $PbSO^4$

= 0 gr. 0007515 Pb = 0 mgr. 7515 °/₀ Pb

XXIV. — ANALYSE N° II

ÉTAIN : Capsule + SnO^2 = 11 gr. 480
Capsule tarée = 11 gr. 464

0 gr. 016 SnO^2

= 0 gr. 01258 Sn = 12 mgr. 58 °/₀ Sn

Antimoine :
Cuivre : } ——————— *néant*
Arsenic :
Plomb :

III. — Conserves de fruits en boîtes de fer-blanc

Comme pour les asperges, le liquide de ces fruits à analyser, qui avait une réaction fortement acide, ne renfermait que des traces d'étain. Dans les fruits mêmes, il y avait des quantités considérables d'étain ; suivent les résultats obtenus :

(Quantité employée = 100 grammes)

a) *Conserves de fraises*

XXV. — DOSAGE N° 1.

ETAIN : Capsule + $Sn\,O^2$ = 7 gr. 222
Capsule tarée = 7 gr. 199

0 gr. 023 $Sn\,O^2$

= 0 gr. 01809 Sn = 18 mgr. 09 °/₀ Sn

Antimoine : ——— *néant*
Arsenic :

Cuivre : 0 gr. 001

Plomb : Capsule + $Pb\,S\,O^4$ = 7 gr. 424
Capsule tarée = 7 gr. 421

0 gr. 003 $Pb\,SO^4$

= 0 gr. 0020496 Pb = 2 mgr. 0496 °/₀ Pb

XXVI. — DOSAGE N° 2

ÉTAIN : Capsule + $Sn\,O^2$ = 13 gr. 278
Capsule tarée = 13 gr. 247

0 gr. 031 $Sn\,O^2$

= 0 gr. 02438 Sn = 24 mgr. 38 °/₀ Sn

Antimoine : ——— *néant*

Arsenic : 0 gr. 0002

Cuivre : 0 gr. 0005

Plomb : Capsule + $Pb\,SO^4$ = 9 gr. 4389
Capsule tarée = 9 gr. 437

0 gr. 0019 $Pb\,S\,O^4$

= 0 gr. 001298 Pb = 1 mgr. 298 °/₀ Pb.

b) *Conserves de groseilles rouges en boîtes revêtues à l'intérieur d'un vernis*

(Quantité employée = 100 gr.)

XXVII

ÉTAIN : Capsule + SnO^2 = 9 gr. 253
Capsule tarée = 9 gr. 247
0 gr. 006 SnO^2
= 0 gr. 004719 Sn = 4 mgr. 719 °/₀ Sn

Antimoine, **Arsenic**, **Plomb** : ——— *néant*

Cuivre : 0 gr. 0005

c) *Cerises rouges*

L'analyse de cerises en conserves a permis de constater la présence de grandes quantités d'étain, de cuivre et de plomb.

Résultat :

XXVIII. — DOSAGE N° I

(Quantité employée = 100 gr.)

ÉTAIN : Capsule + SnO^2 = 13 gr. 373
Capsule tarée = 13 gr. 335
0 gr. 038 SnO^2
= 0 gr. 02989 Sn = 29 mgr. 89 °/₀ Sn

Antimoine, **Arsenic** : ——— *néant*

Cuivre : 0 gr. 0005

Plomb : Capsule + $PbSO^4$ = 8 gr. 2422
Capsule tarée = 8 gr. 237
0 gr. 0052 $PbSO^4$
= 0 gr. 003552 Pb = 3 mgr. 552 °/₀ Pb

XXIX. — DOSAGE N° II

(Quantité employée = 100 gr.)

ÉTAIN : Capsule + SnO^2 = 12 gr. 647
Capsule tarée = 12 gr. 613

0 gr. 034 SnO^2

= gr. 02674 Sn = 26 mgr. 74 °/₀ Sn

Antimoine ; ——— *néant*

Arsenic : 0 gr. 0002

Cuivre : 0 gr. 0005

Plomb : Capsule + $PbSO^4$ = 8 gr. 2012
Capsule tarée = 8 gr. 1980

0 gr. 0032 $PbSO^4$

0 gr. 002186 Pb = 2 mgr. 186 °/₀ Pb

IV. — Aliments enveloppés de feuilles d'étain

J'ai été surpris de voir que la littérature de l'intoxication par l'étain ne faisait pas mention de l'étain sous forme de feuilles d'étain.

Le tain (feuille d'étain) se compose d'étain pur plombifère, ou plombifère et cuprifère.

Il sert d'emballage pour des produits qui ne doivent pas se dessécher, beaucoup d'aliments et comestibles, tels que thé, chocolat, pâté de foie gras et différentes sortes de fromages.

D'après les travaux de Sakur (1), l'acide lactique attaque fortement l'étain, d'autant plus qu'il est concentré.

(1) *Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte* 1904, 20, 543; 1905, 22, 233.

On peut donc s'attendre à ce que le fromage, surtout très passé, attaque l'entourage de tain. Au point de vue de la chimie alimentaire, il était intéressant de savoir quelle pouvait être l'influence du fromage sur le tain.

Dans ce but, j'ai entrepris des recherches avec des fromages de Neufchâtel et Camembert. Immédiatement après l'achat, j'ai analysé la couche extérieure des fromages bien frais après avoir enlevé soigneusement l'emballage.

Les résultats furent les suivants :

a) *Fromage de Neufchâtel*

(Quantité employée = 50 grammes)

XXX. — ANALYSE N° 1

ÉTAIN : Capsule + $Sn O^2$ = 8 gr. 472
Capsule tarée = 8 gr. 451

0 gr. 021 $Sn O^2$

= 0 gr. 01651 Sn ; par conséquent 33 mgr. 03 °/₀ Sn

Antimoine :
Arsenic : } ——— *néant*
Cuivre :

Plomb : Capsule + $Pb SO^4$ = 7 gr. 430
Capsule tarée = 7 gr. 428

0 gr. 002 $Pb SO^4$

= 0 gr. 001366 Pb ; par conséquent 2 mgr. 732 °/₀ Pb

b) *Fromage de Camembert*

XXXI. — ANALYSE N° 1

(Quantité employée = 50 grammes)

ÉTAIN : Capsule + SnO^2 = 9 gr. 235
Capsule tarée = 9 gr. 218

0 gr. 017 SnO^2

= 0 gr. 01337 Sn ; par conséquent 26 mgr. 74 °/₀ Sn

Antimoine :
Arsenic : } ——— *néant*
Cuivre :

Plomb : Capsule + $PbSO^4$ = 11 gr. 465
Capsule tarée = 11 gr. 464

0 gr. 001 $PbSO^4$

= 0 gr. 0006832 Pb ; par conséquent 1 mgr. 3664 °/₀ Pb

Je remis les restes de fromage dans les feuilles d'étain et les conservai pendant 10 jours à une température d'environ 30°. J'enlevai alors de nouveau soigneusement le tain, qui était légèrement corrodé et noir du côté qui avait touché le fromage. Le fromage lui-même était plus foncé au bord qu'au milieu.

Le dosage de l'étain donna les résultats suivants :

XXXII

I. — *Fromage de Neufchâtel*

(Quantité employée = 50 gr.)

ÉTAIN : Capsule + SnO^2 = 12 gr. 481
Capsule tarée = 12 gr. 344

0 gr. 137 SnO^2

= 0 gr. 10776 Sn ; par conséquent 215 mgr. 52 °/₀ Sn

Antimoine : } ——— *néant*
Arsenic : }
Cuivre : 0 gr. 0005 ; par conséquent 0 gr. 001 °/₀
Plomb : Capsule + $PbSO^4$ = 7 gr. 210
Capsule tarée = 7 gr. 199

0 gr. 011 $PbSO^4$

= 0 gr. 007515 Pb ; par conséquent 15 mgr. 30 °/₀ Pb

XXXIII

II. — *Fromage de Camembert*

(Quantité employée = 50 gr.)

ÉTAIN : Capsule + SnO^2 = 7 gr. 287
Capsule tarée = 7 gr. 235

0 gr. 052 SnO^2

= 0 gr. 0409 Sn ; par conséquent 81 mgr. 80 °/₀ Sn

Antimoine : }
Arsenic : } ——— *néant*
Cuivre : }
Plomb : Capsule + $PbSO^4$ = 9 gr. 217
Capsule tarée = 9 gr. 211

0 gr. 006 $PbSO^4$

= 0 gr. 004099 Pb; par conséquent 8 mgr. 198 °/₀ Pb

Ces essais confirment donc la supposition que l'étain peut pénétrer dans le fromage, et cela en quantités notables. En tout cas, je considère ces résultats comme dignes d'attention, et peut-être serait-il à recommander d'enlever la couche extérieure du fromage avant de le consommer.

Analyse de paté de foie gras.

J'ai analysé la couche extérieure du pâté de foie gras bien frais, après avoir enlevé soigneusement l'emballage.

XXXIV

Résultat :

(Quantité employée = 50 gr.)

ÉTAIN : Capsule + SnO^2 = 7 gr. 425
Capsule tarée = 7 gr. 421

0 gr. 004 SnO^2
= 0 gr. 003146 Sn ; par conséquent 0 gr. 006292
= 6 mgr. 292 °/₀ Sn

Arsenic :
Antimoine :
Cuivre :
Plomb : ——— *néant*

V. — Détermination de l'acidité de différentes conserves

J'ai titré l'acidité du liquide renfermé dans les différentes boîtes de conserves avec une solution de soude caustique normale et la phénolphtaléine comme indicateur.

a) *Asperges*

100 gr. de liquide renfermaient 1 ccm^3 d'acide normal ;
Le liquide correspondait donc à un acide normal 1/100.

b) *Groseilles rouges*

100 ccm³ de jus = 20 ccm³ KOH normale,

Donc le liquide de la boîte représentait un acide 1/5 normal.

c) *Harengs en sauce*

N° I

100 ccm³ de liquide = 36 ccm³ acide normale ;

Par conséquent le liquide correspondait à un acide 1/3 normal.

N° II

100 ccm³ de liquide = 25 ccm³ acide normale ;

Le liquide représentait donc un acide 1/4 normal.

VI. — Influence de l'oxygène sur le contenu des boîtes de conserves ouvertes

Arrivé à la fin de mon travail, j'avais analysé, pour l'étudier, le reste d'une boîte de harengs en conserves, qui était restée ouverte pendant environ 8 jours après avoir été examinée.

Je trouvai que le contenu en étain des harengs avait augmenté. On pouvait s'attendre à une dissolution plus considérable de l'étain, par suite de l'influence de l'oxygène.

Pour vérifier le fait, j'ai analysé quelques conserves animales et végétales à l'ouverture de la boîte, puis après 8 et 15 jours.

Voici les résultats :

N° I. — HARENGS EN SAUCE

a) *Analysés frais*

100 gr. = 0 gr. 017 Sn O^2 = 0 gr. 01337 Sn = 13 mgr. 37 Sn

b) *Après 8 jours*

100 gr. = 0 gr. 018 Sn O^2 = 0 gr. 01575 Sn = 15 mgr. 75 Sn

c) *Après 15 jours*

100 gr = 0 gr 022 Sn O^2 = 0 gr. 01730 Sn = 17 mgr. 30 Sn

N° II. — ASPERGES

a) *Analysées fraîches*

100 gr. = 0 gr. 0136 Sn O^2 = 0 gr. 01069 Sn = 10 mgr. 69 Sn

b) *Après 8 jours*

100 gr. = 0 gr. 0204 Sn O^2 = 0 gr. 01604 Sn = 16 mgr. 04 Sn

c) *Après 15 jours*

100 gr. = 0 gr. 0239 Sn O^2 = 0 gr. 01879 Sn = 18 mgr. 79 Sn

N° III. — HOMARD

a) *Analysé frais*

100 gr. = 0 gr. 017 Sn O^2 = 0 gr. 01337 Sn = 13 mgr. 37 Sn

b) *Après 8 jours*

100 gr. = 0 gr. 023 Sn O^2 = 0 gr. 01809 Sn = 18 mgr. 09 Sn

c) *Après 15 jours*

100 gr. = 0 gr. 029 Sn O^2 = 0 gr. 02281 Sn = 22 mgr. 81 Sn

RÉSUMÉ des dosages d'étain et de ses métaux dans différentes conserves en boîtes de fer-blanc étamées

1 kilo *de conserves renfermait en* **mgr.** *les quantités suivantes d'étain et de ses métaux :*

	ÉTAIN	ARSENIC	ANTIMOINE	CUIVRE	PLOMB
1. Petits pois (sauce)	35,39	—	—	—	—
2. Petits pois	125,85	—	—	2,0	1,366
3. Petits pois	133,7	—	—	5,0	6,148
4. Haricots verts (sauce).	47,1	—	—	—	—
5. Haricots verts.....	66,8	1,0	—	5,0	4,095
6. Asperges.....	220,2	2,0	—	—	13,66
7. Asperges.....	385,4	2,0	—	—	20,496
8. Asperges.....	330,37	—	—	—	17,08
9. Asperges.....	385,43	1,0	—	—	20,496
10. Tomates.....	94,3	2,0	—	—	—
11. Champignons.....	165,1	—	—	10,0	20,496
12. Oseille..	228,1	2,0	—	—	—
13. Epinards.....	188,7	—	—	—	12,98
14. Sardines à l'huile.....	298,9	—	—	10,0	27,32
15. Sardines à l'huile.....	259,5	—	—	—	27,32
16. Maquereaux au vin blanc.....	275,31	3,0	—	—	13,664
17. Homard.....	385,4	0,2	—	—	34,16
18. Homard.....	338,2	1,0	—	—	20,49
19. Civet de lièvre.....	165,1	—	—	—	—
20. Civet de lièvre.....	133,7	2,0	—	—	—
21. Bœuf à la mode.....	306,77	—	—	—	34,16
22. Tripes à la mode de Caen.....	298,9	1,0	—	—	6,832

	ÉTAIN	ARSENIC	ANTIMOINE	CUIVRE	PLOMB
	—	—	—	—	—
23. Harengs en sauce.....	228,1	—	—	—	7,515
24. Harengs en sauce.....	125,8	—	—	—	—
25. Fraises.....	180,9	—	—	10,0	20,496
26. Fraises.....	243,8	2,0	—	5,0	12,98
27. Groseilles rouges.....	47,19	—	—	5,0	—
28. Cerises rouges.....	298,9	—	—	5,0	35,52
29. Cerises rouges.....	267,4	2,0	—	5,0	21,86
30. Fromage de Neufchâtel (*)..... ...	330,3	—	—	—	27,32
31. Fromage Camembert (*).....	267,4	—	—	—	13,664
32. Fromage de Neufchâtel, après 10 jours à 30°	2155,2	—	—	10,0	153,0
33. Fromage Camembert, après 10 jours à 30°.	818,0	—	—	—	81,98
34. Pâté de foie gras.....	62,92	—	—	—	—

INFLUENCE DE L'OXYGÈNE SUR LE CONTENU DES BOITES DE CONSERVES OUVERTES

Quantité = 1 kilo ; dosage = mgr.

	FRAIS	APRÈS 8 JOURS	APRÈS 15 JOURS
	—	—	—
I. Harengs en sauce.....	133,7	157,5	173,0
II. Asperges.....	106,9	160,4	187,9
III. Homard.....	133,7	180,9	228,1

(*) Dans la croûte extérieure.

CONCLUSIONS

D'après les résultats de mes recherches, j'ai pu constater que les aliments et comestibles conservés en boîtes de fer-blanc étamées renfermaient des quantités considérables d'étain.

J'ai pu prouver que l'étain ne se trouvait pas à l'état soluble dans le contenu des boîtes, mais sous forme de combinaison solide avec les conserves elles-mêmes.

Les discussions et analyses précédentes permettent d'affirmer que la conservation des aliments et comestibles en boîtes de fer-blanc étamées peut être préjudiciable à la santé.

Tout au mons, l'on peut supposer que l'usage continuel d'aliments conservés en boîtes étamées peut nuire finalement à l'organisme.

Avant tout, on peut y prévoir un danger résultant d'une telle alimentation pendant les grands voyages sur mer, les expéditions de longue durée ; de même pour l'alimentation des troupes en campagne, surtout en cas de guerre. C'est surtout le cas, où les fortes fatigues et

les conditions défavorables, où se trouvent les individus, suffisent déjà d'elles-mêmes à affaiblir la santé et rendre l'organisme moins résistant, que pourrait se faire sentir davantage l'influence nuisible d'une absorption continuelle d'étain.

Assurément, j'ai conscience que la question de la nocivité des conserves stanneuses au point de vue de la santé, a besoin d'être encore éclaircie.

Mais, par tous mes dosages d'étain dans les conserves, je voulais surtout me rendre compte de la quantité de métal qui pouvait être absorbée et en particulier par les militaires. Les résultats prouvent que ces quantités sont appréciables. Car, en absorbant par jour seulement 200 gr. de conserves en boîtes étamées, la quantité d'étain renfermée s'élève de 30 à 40 milligr. et, comme on le sait, les conserves jouent un grand rôle dans l'alimentation des militaires dans les forts st sur les navires.

Il est à prévoir que ces boîtes de conserves ne tomberont pas de si tôt en désuétude, car elles présentent des avantages considérables par la simplicité de leur mode de fabrication, par leur modicité de prix, par leur disposition facile pour le transport et par leur grande solidité.

Il faudrait peut-être arriver en pratique à fabriquer des boîtes de conserves aussi utiles, mais inoffensives pour la santé.

D'ailleurs, on recommande en ces derniers temps, en Hollande, un procédé permettant d'obtenir une plus grande résistance de l'étamage.

Les boîtes de fer-blanc sont recouvertes à l'intérieur d'un vernis qui, paraît-il, résiste complètement à l'influence des légumes et des aliments ordinaires.

Ma dissertation avait pour but de soulever la question de l'importance hygiénique des boîtes à conserves destinées à la conservation des aliments et comestibles et de collaborer à l'éclaircissement de cette question.

Vu et approuvé :

Nancy, le 30 novembre 1910.

Le Directeur de l'Ecole supérieure de pharmacie,

GODFRIN.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 1er décembre 1910.

Le Recteur de l'Académie,

Ch. ADAM,

Correspondant de l'Institut.

TABLE DES MATIÈRES

Pages.

AVANT-PROPOS I

HISTORIQUE 1

CHAPITRE PREMIER

Exposé des différentes méthodes de la destruction de la matière organique 25

CHAPITRE DEUXIÈME

Exposé des méthodes d'analyses employées 31

a) Analyse qualificative 31

b) Analyse quantitative 40

CHAPITRE TROISIÈME

Analyses 44

I. — *Végétaux* 44

a) Petits pois 45

b) Haricots verts coupés 47

c) Asperges 47

d) Tomates 50

e) Champignons 51

f) Oseille 51

g) Epinards 52

Pages.

II. — *Conserves de viande*..... 52
a) Sardines à l'huile..... 53
b) Maquereaux au vin blanc..... 54
c) Homard..... 55
d) Civet de lièvre..... 56
e) Bœuf mode..... 56
f) Tripes à la mode de Caen..... 57
g) Harengs en sauce..... 57

III. — *Conserves de fruits en boîtes*..... 58
a) Fraises..... 59
b) Groseilles rouges..... 60
c) Cerises rouges..... 60

IV. — *Aliments enveloppés de feuilles d'étain*..... 61
a) Fromages..... 62
b) Pâtés de foie gras..... 65

V. — *Détermination de l'acidité de différentes conserves*..... 65

VI. — *Influence de l'oxygène sur le contenu des boîtes de conserves ouvertes*..... 66

Conclusions..... 71

L. BERTRAND – NANCY